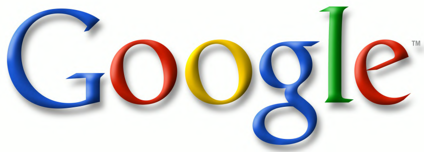




# Jahresbericht

der

# Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet

von

**Dr. Heinr. Beckurts,**
ordentl. Professor der pharmaceutischen Chemie und Pharmakognosie an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

**W. W. Weichelt,**
Korps-Stabsapotheker in Koblenz.

---

30. Jahrgang, 1895.

(Der ganzen Reihe 55. Jahrgang.)

---

Göttingen
Vandenhoeck & Ruprecht
1896.

# Vorwort.

Auch bei Fertigstellung dieses Jahresberichts hatte ich mich der Unterstützung des Herrn Corpsstabsapothekers Weichelt in Coblenz zu erfreuen. Es ist mir ein Bedürfniss, derselben an dieser Stelle mit dem Ausdrucke meines verbindlichsten Dankes zu gedenken.

Braunschweig, im December 1896.

H. Beckurts.

# Inhaltsübersicht.

# I. Pharmakognosie.

## A. Allgemeines.

*Friedrich August Flückiger;* Nekrolog von Ed. Schaer[1]).
*F. A. Flückiger;* von A. Tschirch[2]).

Der *Apotheker und das Studium von Botanik und Pharmakognosie;* von Arthur Meyer[3]).

Auf dem anlässlich des 50jährigen Jubiläums der *Brüsseler Société royale de Pharmacie* im August 1895 abgehaltenen nationalen Congress wurde im Verfolg eines Vortrages von Ranwez[4]) folgende Resolution gefasst:

1. Es ist wünschenswerth, dass an Stelle von chemischen Präparaten von ungenügend festgestellter Zusammensetzung solche von genau bekannter chemischer Beschaffenheit oder genau bestimmte Gemische von bekannten Chemikalien gesetzt werden.

2. Die Vorschriften in Bezug auf die Prüfung bezw. Darstellung vegetabilischer oder animalischer Drogen und der daraus hergestellten galenischen Präparate entsprechen nicht dem Stande der heutigen Wissenschaft, weil sie auf die Gehaltsbestimmung und den physiologischen Werth dieser Mittel nicht genügend Rücksicht nehmen.

3. Vegetabilische und thierische Drogen sollen, soweit das möglich ist, von bestimmtem Gehalt an wirksamen Bestandtheilen geliefert werden.

4. Da im Handel Drogen von ganz gleichmässigem Gehalte schwer zu erlangen sind, sollen die Arzneibücher sogen. Normaldrogen vorschreiben, d. h. Drogen von genau begrenztem Durchschnittsgehalt an wirksamen Bestandtheilen. Desgleichen sollen auch für die daraus herzustellenden Präparate Gehaltsnormen festgesetzt werden.

5. In Bezug auf den Gehalt an wirksamen Stoffen soll zwischen den Drogen und den daraus hergestellten Arzneimitteln ein bestimmtes, möglichst gleichmässiges Verhältniss innegehalten werden. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, für jede Arzneiform (Tincturen, Fluidextracte, Extracte, Säfte u. s. w.) je einen bestimmten Typus festzusetzen.

Ausser diesen wurden im Verlaufe des Congresses auf Anregung anderer Mitglieder noch nachfolgende Beschlüsse gefasst:

6. Da in Bezug auf die Beurtheilung von Rohdrogen zufolge des schwankenden Gehaltes derselben an wirksamen Bestandtheilen die Ansichten

1) Arch. d. Pharm. 1895, 321. 2) Ber. d. Pharm. Gesellsch. 1895, 1. 3) Apoth. Ztg. 1895, 775. 4) Durch Pharm. Ztg. 1895, 792.

der Chemiker sehr oft auseinander gehen, so erscheint es wünschenswerth, dass von Seiten der in Frage kommenden Aufsichtsbehörde für diese Handelsartikel ebensolche Minimal- und Maximalgrenzen festgesetzt werden, wie dies beispielsweise in Bezug auf den Handel mit Nahrungsmitteln bereits geschehen ist.

7. Die Arzneibücher geben den Grad der Feinheit für Pulver und Species theils gar nicht, theils in ungenügender Weise an. Es ist deshalb zu wünschen, dass übereinstimmend für die einzelnen Feinheitsgrade Siebe mit genau normirter Maschenweite vorgeschrieben werden.

8. Die Aufnahme der Fluidextracte in die Belgische Pharmakopöe und die Einführung dieser praktischen Arzneiform in die Therapie ist wünschenswerth.

9. Da der Umstand, dass zur Zeit nur noch wenige galenische und chemische Präparate in den Apothekenlaboratorien hergestellt werden, nicht nur auf die geringe Arbeitslust der Apotheker zurückzuführen ist, sondern in vielen Fällen auf die ungenügende Ausstattung der Laboratorien, soll in Zukunft auf die Apparatur der letzteren grössere Sorgfalt verwendet und die Art und Anzahl der erforderlichen Geräthschaften gesetzlich bestimmt werden.

Die *Ausstellung von Heil- und Nutzpflanzen im Haag 1895*[1]).

*Pharmakognostisches und Botanisches aus Holland;* von C. Hartwich und C. Schroeter[2]).

In einer Abhandlung über die *systematische Eintheilung der officinellen Blätter* bringt Elfstrand[3]) unter Ablehnung der in älterer Zeit üblichen, von der systematischen Botanik oder der Chemie entlehnten Eintheilungsprincipien eine auf morphologischen und anatomischen Kennzeichen basirende Eintheilung in Vorschlag. Als Hauptabtheilungen unterscheidet Elfstrand drei, ganze, getheilte und gefiederte Blätter. Bei der ersten Abtheilung nimmt er von der Form und der Behaarung als Eintheilungsprincip wegen des verschiedenen Verhaltens derselben Blätter Abstand und theilt nach dem Verhalten des Randes ein. Die Mehrzahl der officinellen Blätter sind ganzrandig, von den übrigen haben die buchtigen nur einen (Folia Hamamelidis), die gekerbten zwei (Folia Digitalis und Folia Salviae), die gesägten wiederum nur einen (Folia Bucco) und die gezähnten ebenfalls nur einen (Folia Farfarae) Repräsentanten. Für Fingerhut- und Salbeiblätter ist das Verhalten der Haare (Haare sehr dünnwandig bei Digitalis, dickwandig bei Salvia) als Criterium benutzt. Von den ganzen Blättern sind Folia Eucalypti durch die beiderseitigen Palissadenschichten des Mesophylls von allen anderen verschieden; von den Blättern mit beiderseitigem Mesophyll haben nur Folia Rosmarini ein Hypoderm; von Blättern ohne Hypoderma Folia Lauri ausschliesslich Oelzellen. Die übrigen enthalten entweder Krystallsandzellen im Mesophyll, nämlich Folia Nicotianae, die sich durch lange einzellige Drüsenhaare charakterisiren, und Folia Belladonnae, mit sehr kurzen Drüsenhaaren, oder nur ausgebildete Krystalle,

---

1) Berichte in Apoth. Ztg. 1895, 527; Pharm. Ztg. 1895, 464, 478, 485; Pharm. Rundsch. Newyork 1895, 212. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 353. 365. 3) Upsala Läkare för. Forhandl. N. F. Bd. I. 50; Pharm. Ztg. 1895, 847.

so Folia Coca, deren papillös ausgebuchtete Epidermiszellen ausreichen, um sie gegenüber den ebenfalls hierher gehörigen Folia Uvae ursi zu charakterisiren. — Die Abtheilung der gelappten oder getheilten Blätter umfasst fünf officinelle Repräsentanten, davon drei mit einem Hauptnerven und zwei mit mehreren Hauptnerven. Von jenen enthalten zwei Krystalle oder Krystalldrusen im Mesophyll, Folia Hyoscyami monoklinische Krystalle, Folia Strammonii Krystalldrusen, während den Folia Cardui benedicti beide fehlen. Mehrere Hauptnerven besitzen die drei- bis fünflappigen Folia Malvae und die dreifingerig getheilten Folia Menyanthis. — Die dritte Abtheilung der zusammengesetzten Blätter enthält paarig gefiederte Blätter (Folia Sennae) und unpaarig gefiederte, wozu ausser den durchscheinend punctirten Jaborandiblättern die (nicht punctirten) Walnussblätter und die genetisch als Endblatt mit verkümmerten Seitenblättern aufzufassenden Folia Aurantii gehören.

*Deutsche Colonialproducte*[1]. 1. Ibo-Kaffee. 2. Ochoconüsse. 3. Neue Muskat-Fettnuss aus Kamerun. 4. Mkanifett. 5. Guttaperchabäume von Kaiser-Wilhelmsland.

*Einige Ergebnisse neuerer Forschungen über Heil- und Giftpflanzen;* von W. Busse[2]. Verfasser entwirft ein interessantes Bild von den verschiedensten Heil- und Giftpflanzen der Tropen, ihrer Anwendung im Heimathlande und ihrer muthmaasslichen Brauchbarkeit bei uns und demonstrirt eine grosse Anzahl mehr oder weniger bekannter Drogen und Gewürze an der Hand von Exemplaren aus der Sammlung des kaiserl. Gesundheitsamtes in Berlin.

Planchon[3] veröffentlichte eine Fortsetzung seiner Studien über die *geographische Vertheilung der einfachen Medikamente,* worin die der sogen. *gemässigten Zone angehörigen Drogen* ihre Erledigung finden.

Die von Greshoff (s. frühere Jahresberichte) begonnene systematische *Untersuchung der Arzneipflanzen von Niederländisch-Indien* auf ihre wirksamen Bestandtheile hat W. G. Boorsma[4] fortgesetzt. (Die Arbeiten sind im speciellen Theil dieses Abschnitts berücksichtigt worden).

Aus einem Bericht über verschiedene *Anpflanzungen im botanischen Garten zu Buitenzorg* ist erwähnenswerth, dass die angepflanzte Cola acuminata schön fructificirt und Samen erwarten lässt. Auch Erythroxylon Coca entwickelte sich prächtig und lieferte eine reichliche Menge Blätter. Dagegen lieferte Anacardium occidentale nur wenig Gummi und Cephaëlis Ipecacuanha nur eine schlechte Ausbeute von Radix Ipecacuanhae (33 Pflanzen nur 18 g trockene Wurzeln). Von Indigofera galegioides D. C., die keinen Indigo liefert, aber mit Wasser Cyanwasserstoffsäure

1) Apoth. Ztg. 1895, 867. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1895, Heft 7/8. 3) Journ. de Ph. et de Ch. 1895, II. 445, 491; Auszug in Pharm. Ztg. 1896, 127. 4) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1895, Febr.; Auszüge in Pharm. Ztg. 1895, 339; Apoth. Ztg. 1895, 168.

und Benzaldehyd entwickelt, ist eine Anpflanzung gemacht, um zu versuchen, ob sich auf diese Weise mit Vortheil natürliches Bittermandelöl gewinnen lasse. Die frische Pflanze liefert etwa 0,2 % Benzaldehyd und einen bei 78° siedenden Stoff. Auch aus Blättern von Ipomoea sinuata wurde Blausäure und Benzaldehyd erhalten. Ein neues ätherisches Oel wurde aus dem Rhizom von Kaempferia rotunda dargestellt. Es ist hellgelb, riecht nicht unangenehm, hat bei 26° ein spec. Gew. von 0,886 bis 0,894 und enthält Cineol und wahrscheinlich Methylchavicol. Ein anderes wie Patchouli, aber weniger scharf riechendes, linksdrehendes Oel von 0,961 spec. Gew. lieferte eine Art Pogostemon. Aus den abgefallenen Blättern von Pulaquium Gutta und P. borneense wurde Gutta percha bereitet, wobei sich ergab, dass 150 neunjährige Bäume in einem Jahre 40 kg reine Gutta percha liefern können[1]).

Ueber *exotische Drogen (Pflanzensäfte und Sekrete)* hat P. L. Simmonds[2]) eine eingehende Arbeit veröffentlicht. Die Mittheilungen, welche u. A. sich auf Ammoniacum, Asa foetida, Balsamum Caparrapi von Laurus gigantea, Balsamum Umiri von Humirium floribundum, Carica Papaya, Gummi resina Eucalypti, Gummi resina Copal, Lactucarium, Ladanum, Sanguis Draconis beziehen, sind vom allgemein pharmakognostischen Standpunct von Werth.

*Handelsmittheilungen über einige wichtige Drogen* (Cacao, Cinchonarinden, Essenzen, sicilianische Gallen, Indischer Hanf, Kampher, Moschus, Olivenöl, Opium, Traganth, Veilchenwurzel) veröffentlichten Gehe & Co.[3]) in Chem. Industrie.

*Pfeilgifte.* Die afrikanischen Pfeilgifte bestehen nach L. Lewin, wie auch die asiatischen, selten aus nur einem Gifte, wodurch ihre Untersuchung sehr erschwert wird. Die gleichen Gifte werden von ethnographisch sehr verschiedenen Stämmen benutzt. Viele Völker Afrikas gewinnen ihre Pfeilgifte aus Acokanthera-Arten. Aus *Acokanthera Deflersii* und *Schimperi* hat Lewin ein amorphes Glykosid Ouabaïn dargestellt; es ist ein ausgesprochenes Herzgift und übertrifft in seiner Wirkung die anderen Herzgifte (Digitalin, Strophanthin etc.). Einige nilotische Stämme verwenden neben anderen Stoffen den Saft von *Euphorbia*-Arten *(E. candelabrum*, *E. venenifica).* Das Kombigift vom Nyassa-See stammt von den Samen des *Strophanthus Kombé Oliver.* Zur Bereitung der Hottentotten- und Buschmännergifte werden verwendet der Saft von *Haemanthus toxicarius* (Amaryllidee), verschiedener Euphorbia-Arten und *Acokanthera venenata.* Ausserdem wird noch die unterirdisch lebende Puppe eines Käfers: Diamphidia simplex Périnquey (Chrysomelide) verwendet, dessen Gift nach Lewin ein Toxalbumin ist. Das Pfeilgift Echuja der Ovambo stammt von der Apocynacee *Adenium Boehmianum* Ichiny;

---

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1895, 20. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1895 Nr. 3 u. folg.; Auszug in Pharm. Ztg. 1895, 423. 3) Auszug in Apoth. Ztg. 1895, 119.

der wirksame Bestandtheil ist das Glykosid Echujin, ein Herzgift, aber von schwächerer Wirkung als Strophanthin oder Ouabaïn. — In Asien dient in Nepal als Giftpflanze *Aconitum ferox*, in Sikkim *Potos decursiva*. In dem energisch wirkenden Mishmi-Gift aus dem oberen Assam konnte Lewin Aconitin nachweisen. Die Angabe, dass in Burma die Euphorbiacee *Hippomane Mancinella* zu Pfeilgift verwendet werde, hält Lewin für nicht wahrscheinlich. In Hinterindien ist das Gift des Upasbaumes, *Antiaris toxicaria* im Gebrauch. Die Negritos auf Mittel-Luzon sollen *Rabelesia philippensis Planchon*, *Lunasia amara Bl.*, *Pilocarpus amara Bl.* zur Giftgewinnung benutzen. — Auf dem australischen Festlande sind gar keine Pfeilgifte, auf den Inseln solche nur in geringem Umfange im Gebrauch; von verschiedenen Inseln wird angegeben, dass die Pfeile behufs Vergiftung in verwesende menschliche Leichname gestossen würden. — In Amerika ist das Pfeilgift Ourari (Curare) weit verbreitet; zur Darstellung dienen vorwiegend mehrere *Strychnos*-Arten. Ein anderes amerikanisches Pfeilgift ist dasjenige der Choco-Indianer in Columbien, welche den Hautdrüsensaft von Kröten (*Phyllobates*-Arten) benutzen. Das Pfeilgift der Cayapas-Indianer in Ecuador ist aus *Solanum Cayapense* hergestellt [1]).

*Pharmakognostische Studien über einige bis jetzt noch wenig bekannte Rinden* (aus der pharmakognostischen Sammlung des pharmaceutischen Instituts zu Dorpat) hat P. Brandt [2]) veröffentlicht. Cortex Mimusopis Elengi. Die Rindenstücke sind mit einer dunkelgrauen, meist abgesprungenen Borke versehen. Die Rindenschicht ist rothbraun, mit spärlichen weissen Pünctchen bedeckt, die Innenfläche der Rinde ist hellbraun längsfaserig, mit dunkeln Flecken von ausgeschiedenem Milchsaft bedeckt. Die Rinde enthält Steinzellen, Kalkoxalatkrystalle, Milchsaftschläuche mit grauem, körnigem Inhalt, Stärkekörner etc. — Cortex Mimusopis hexandrae. Flache Stücke, seltener rinnenförmig, überall mit dicker, grauer Borke bedeckt. Im Periderm wechseln Korkschichten mit Parenchymschichten ab. Steinzellen, Markstrahlen u. s. w. sind hier ebenfalls vorhanden. Die Milchsaftschläuche sind hier bedeutend weiter wie bei der vorigen. — Cortex Salvadorae persicae. Rinnenförmige Stücke mit aschgrauer, stark zerklüfteter Borke. Hier wie bei den beiden vorigen wird die primäre Rinde durch die Borke abgestossen. — Cortex Micheliae Champacae. Rinnenförmige Rindenstücke mit dünner Korkschicht bedeckt. Das reichliche Phellogen ist in Steinzellen umgewandelt, Bastfasern kommen selten vor. — Cortex Muavi. Flache Rindenstücke mit rothbrauner Aussenseite und brauner Innenfläche von hornartiger Consistenz und aromatischem Geruch. Die Rinde ist durch ausgebreitete Sklerotisirung ausgezeichnet. Die Bastzellen sind von Krystallkammerfasern umgeben. In der secundären Rinde sieht man Gruppen von balsam-

1) Naturw. Rundschau 1895, 386. 2) Pharm. Post 1895, 301.

führenden Schläuchen. Das Alkaloid Muavin scheint seinen Sitz in dem Parenchym, den Markstrahlen und Siebröhren zu haben. — Cortex Terminaliae tomentosae. Die Rindenstücke sind mit dicker Borke bedeckt. Sie enthalten Gummischläuche, welche regellos zerstreut sind, 1—2reihige Markstrahlen und auch Amylum. — Cortex Terminaliae Catappae L. Im Periderm wechseln Korkbänder mit Schichten von Parenchym, Bastfasern, collabirten Siebröhren und Krystalldrusen ab. Die secundäre Rinde führt Gerbstoff und Stärke. Die Rinde kann überhaupt als stärke-, krystall- und gerbstoffreich genannt werden. — Cortex Terminaliae Trejinae. Die Rindenstücke sind rinnenförmig, mit dunkelbrauner, unebener Oberfläche. Die Rinde ist ebenfalls reich an Gerbstoff und Amylum. — Cortex Micheliae nilagaricae. Flache Rindenstücke, die jüngeren sind mit einer papierdünnen, schmutzig weissen, die älteren mit einer viel mächtigeren Borke bedeckt. Die Rinde enthält Harz- und Oelbehälter, Stärke und Gerbstoff. — Cortex Morae excelsae. Schweres rinnenförmiges Rindenstück mit chokoladenbrauner Korkschicht bedeckt. Zahlreiche Harzbehälter mit bräunlichem, in Alkohol und Aether löslichem Inhalt. — Cortex Alchorneae Iricuronae. Eine an Gerbstoff reiche, flache Rinde. — Cortex Hymenodyctii obovati. Die rinnenförmigen Stücke sind auf der Aussenfläche mit zahlreichen, weisslichen Lentizellen, auf der Innenfläche mit dunkeln Pünctchen bedeckt. In der secundären Rinde kommen Milchsaftröhren vor. — Cortex Anain. Rinnenförmige Rindenstücke mit dicker, hellbrauner Borke. Die Innenfläche ist mit Harzausschwitzungen bedeckt. Die Harzbehälter sind grosslumig. — Cortex Araribae rubrae. Flache Rindenstücke mit mächtiger Borke, an der Innenseite mit Krusten von rothem Farbstoff bedeckt, welcher in den Parenchymzellen enthalten ist. Der Farbstoff ist formlos, körnig, in Aether, Alkohol und Chloroform unlöslich.

Ueber die Untersuchung einiger *Drogen der Philippinen auf Alkaloide u. s. w.* berichtet A. B. Prescott[1]) in einer vorläufigen Mittheilung. Dolulugai. Die Angabe, dass diese Samen Strychnin enthalten, hat sich als unrichtig erwiesen. Die Hauptbestandtheile sind fette und ätherische Oele. Mountain Cinnamon. Diese Rinde, die einen gemischten Geruch und nicht den des wahren Zimmts besitzt, enthält ein aromatisch riechendes, ätherisches Oel, geschmackloses Harz und eine sehr grosse Menge Farbstoff. Manugal. Ein sehr hartes faseriges Rhizom mit Würzelchen. Es enthält keine Alkaloïde, aber eine beträchtliche Menge Harze von saurer Natur. Vita. In dieser Rinde konnte nichts gefunden werden, welchem der angebliche medicinische Werth derselben als Fiebermittel zuzuschreiben wäre. Macbujai. Diese Droge, aus unbestimmbaren Theilen der Pflanze, enthält Harz, Farbstoffe und andere allgemeine Pflanzenbestandtheile. Sie wird

1) Pharm. Rundsch. Newyork 1895, 203.

als Fiebermittel gebraucht. Tangalavi. Der einzige wichtige Bestandtheil scheint ein balsamähnliches Harz zu sein. (In keiner der vorhergehenden Drogen war die Gegenwart eines Alkaloïdes zu constatiren). Arbutra. Das Holz, woraus diese Droge hauptsächlich besteht, besitzt eine gleichmässige gelbe Farbe und enthält Berberin. Ob letzteres von einem weissen Alkaloïd begleitet, ist noch nicht zu sagen.

Ueber die Abstammung *einiger Medicinal-Drogen aus Straits Settlements* berichtete E. Holmes [1]). Die unter dem Namen Biah als Substitut des Opiums gebrauchten Blätter stammen von einer Species der Rubiaceengattung Mitragyna ab, die wahrscheinlich mit Mitragyna speciosa Korthals identisch ist. Dieses Genus hat seinen Namen von der eigenthümlichen längsrippigen Narbe erhalten, welche die Spitze des Griffels mützenförmig bedeckt. Die Blüthen der Pflanzen sind grünlich gelb. — Prual. Die von Stockman bezüglich der physiologischen Wirkung der Wurzel dieser Pflanze angestellten Versuche haben gezeigt, dass sie wahrscheinlich zwei Alkaloïde enthält, von denen das eine auf das Herz, das andere auf das Nervensystem lähmend einwirkt. Die Vermuthung, dass eine Rubiacee vorliege, trifft zu, allein es dürfte weder Lasianthus noch Urophyllum in Betracht kommen. Die jetzt übersandten unreifen Früchte und Blüthen sind dem Kew-Garten überwiesen worden und werden dort bestimmt werden. — Ipoh Aker. Die Strychnos-Art, von welcher diese Droge abstammt, soll nicht S. maingayi, sondern wahrscheinlich Strychnos wallichiana sein. — Als Mutterpflanze von Getah Luley, dem besten, fast weissen, glänzenden Firniss von Straits Settlements, erscheint eine Species Garcinia, nahe verwandt mit G. merguensis Wight. Die Rinde des Firnissbaumes wird eingeschnitten und der ausfliessende Saft in einer eisernen Pfanne gekocht, dann noch heiss mit etwas trocknendem Oele oder Terpentin gemischt. Der Baum hat elliptische, lanzettlich zugespitzte, lederartige, aber dünne Blätter mit glänzender Oberfläche und innen an beiden Seiten vorspringenden Mittelnerven. Die Frucht ist länglich, oval, etwa 1/2 Zoll lang und 1/3 Zoll breit mit einer kreisrunden, vertieften Narbe in der Mitte. — Als Buah Kumbong sa Mangkok wird eine in Wasser anschwellende Frucht bezeichnet, die bei Dysenterie gebraucht wird. Diese ist sehr ähnlich der von Hanbury als Ta-haitse beschriebenen chinesischen Frucht und der „Bungtalai" von Siam, doch ist der Samen bei letzterer mit dichtem sammtartigen Flaum bedeckt und die Balgkapsel enthält im Innern zahlreiche und Aussen wenige Sternhaare. — Zu erwähnen ist noch eine zum Vergiften von Ratten dienende Wurzel, die sich als Dianella nemorosa, einer in vielen tropischen Ländern (Madagaskar, Indien, Australien) vorkommenden Liliacee, stammend auswies.

Folgende aus *Curaçao stammende neue Drogen* wurden von

1) Pharm. Journ. Trasact. 1895, No. 1801. 1095.

Kremel[1]) beschrieben: Anatto, die Samen von Bixa Orellana, und zwar solche von Curaçao und Colombo, aus welchen das Bixin (der reine Farbstoff) nach folgender Methode erhalten werden kann: Ausziehen mit der doppelten Menge warmem 70 %ig. Alkohol unter Sodazusatz, Abfiltriren und Versetzen mit gleichviel destillirtem Wasser. Das bixinsaure Natron scheidet sich in rothen Krystallen ab, welche nach Behandeln mit Salzsäure reines Bixin liefern. Cayenne-Pfeffer aus Curaçao, die Frucht von Capsicum fastigiatum, dann Sem. Ricini von Curaçao, welche bedeutend kleiner waren, als die italienischen Samen. Aloë aus Curaçao, welche in ihrem Aeusseren nicht der Curaçao-Aloë gleicht, sondern mehr der Barbados-Aloë oder Natal-Aloë ähnelt. Curaçao-Aloë giebt sonst zum Unterschiede von anderen Aloësorten nach Zusatz einer Spur Kupfersulfat zur verdünnten wässerigen Lösung (Cupro-Aloin-Reaction, wobei jede Aloë eine gelbe Färbung giebt) und hierauf reichlichem Zusatz von NaCl eine intensive carmoisinrothe Färbung. Die vorgezeigte Aloë giebt diese Reaction nicht. Früchte und Samen der Paulinia sorbilis. Dreitheilige, geschnäbelte Fruchtkapseln von dunkelbrauner Farbe, rundlich oder eiförmig, ca. 2 cm im Durchmesser, gestielt, die Samenschale dünnwandig, schwarzbraun glänzend, eiförmig, bis zur Hälfte mit einem matt seiden-glänzenden Samenmantel umgeben. Der Samenkern ist rundlich abgeplattet, 10—15 mm breit, braun glänzend, sehr ähnlich ganz kleinen Samen der Rosskastanie. — Ferner wurden folgende Drogen von Weyrich beschrieben: Cortex Rabelosiae philippinensis stammt von den Philippinen. Eine Abkochung dieser Rinde wird von den Eingeborenen bei Augenentzündungen gebraucht, indem dieselben einige Tropfen davon in's Auge bringen. Diese Tropfen verursachen jedoch, obwohl nur ins Auge gebracht, schon einen unerträglich bitteren Geschmack im Schlunde und auf der Zunge, sie bewirken sogar Krämpfe und Erbrechen. Auch ein Pfeilgift soll aus dieser Rinde gewonnen werden. Fol. Gymnematis silvestris enthält Gymnemasäure, welche die Geschmacksempfindung behebt. Cortex Calliandrae Houstoni stammt aus Mexiko, soll bei Sumpffieber vortrefflich wirken. Ein Absud von 60 g auf 50 g Colatur wird binnen einem Tag genommen. Fructus Jacarandae acutifoliae stammt aus Peru. Die Früchte gleichen kleinen Schildkröten; sie sind 5—6 cm lang, 4 cm breit. Der Hauptbestandtheil ist Tannin. Radix Franciseceae uniflorae ist ebenfalls eine äusserst giftige Droge aus Brasilien. In subcutaner Einführung wirkt dieselbe strychninartig, ruft starke Krämpfe hervor und bringt die Athmung dauernd zum Stillstande.

Ueber die *Drogen des Punjab* bringt Watt[2]) folgende Mittheilungen: Rhabarber von Rheum Emodi. Die Stadt Baijnath exportirt jährlich 1000 Mauds dieser Wurzel, welche dort nicht

1) Pharm. Post 1895, XXVIII, 135. 2) Chemist und Druggist 1895 Vol. XLVI, 76.

allein als Abführmittel, sondern auch als Ingredienz zu Mund- und Augenwässern verwendet wird. Picorrhiza Kurroa ist eine werthvolle Droge, welche eines der gebräuchlichsten Volksheilmittel darstellt. Es ist in kleinen Dosen ein bitteres Stomachicum, in grösseren Purgativ und Antiperiodicum. Im Himalaya-Gebirge ist die Pflanze sehr häufig und kommt bis zu 15000 Fuss Höhe vor. Gentiana Karrooa wird häufig mit dem echten Karu verwechselt, sie kommt in den Thälern von Kullu, Manglaor und Sultanpur sehr häufig vor und dient wohl nur als Enziansubstitut. Actaca spicata wird in grossen Mengen am westlichen Himalaya gesammelt, dient indessen wohl nur zur Verfälschung der tibetanischen Droge „Mumira". Valeriana Hardwickii scheint als Parfum und Arzneimittel gebraucht zu werden. Die Händler in Kangra verkaufen die Droge als Antispasmodicum, sie scheint indessen ein beachtenswerthes Valeriana-Substitut zu sein. Viola serpens dient als Ersatz für V. odorata, obgleich die Pflanze keine der Eigenschaften besitzt, welche von muhamedanischen Aerzten so hoch geschätzt werden. Aconitum heterophyllum bildet einen bedeutenden Handelsartikel in Kangra und Kullu. Aconitum Napellus ist im Punjab nicht selten, wird aber nicht gesammelt. Die Giftigkeit der Pflanze ist dem Volke indessen wohl bekannt. Impatiens sulcata. Die Samen dieser Pflanze werden gegessen und aus denselben wird auch ein Oel dargestellt. Der arzneiliche Zweck konnte nicht in Erfahrung gebracht werden. Saussurea Lappa, Costus der Griechen, ist ein werthvolles Parfum, welches in grossen Mengen von Kullu und Kangra exportirt wird. Die Pflanze gedeiht in Höhen von 8000 Fuss. Jurinea macrocephala. Die Wurzel dieser Pflanze wird in grossen Mengen gesammelt und ist über ganz Indien als Räuchermittel in den Tempeln gebräuchlich, zu welchem Zweck dieselbe mit Holz, Blättern und Beeren von Juniperus, Sandelholz und Kampher gemischt werden. Rubia cordifolia, eine bedeutende Farbpflanze in Kashmir, Kangra und Kullu, welche aber allmählich durch Einfuhr der Anilinfarben verdrängt wird. Rhamnus davuricus (Ségul). Die Früchte dieses Baumes, welcher bis 7000 Fuss häufig angetroffen wird, sollen ein starkes Abführmittel sein. Podophyllum Emodi. Die Früchte werden vielfach gegessen, besitzen aber keine arzneiliche Wirkung. Ebenso ist die Wurzel, obwohl sie sehr harzreich sein soll, nur ein schwacher Ersatz für P. peltatum. Balanophora volucrata wird in den Bazaren unter den Namen Gaypipal verkauft. Die Art der Verwendung konnte nicht festgestellt werden. — Von Drogen, deren Herkunft der Verf. nicht bestimmen konnte, erwähnt derselbe „Malin", eine Wurzel, welche zum Vertilgen von allerhand Ungeziefer, dient und „Mathosan", die Wurzel einer Umbellifere, welche mit Gerste zu Kuchen geformt, dazu dient, die Gährung des Teiges oder des Bieres einzuleiten. Die Kuchen sind unter dem Namen Dheli bekannt und wahrscheinlich identisch mit den „Paps" der Tebetaner. — Schliesslich macht der Verf. noch

eine Mittheilung über Adhatoda vasica. Diese Pflanze wird über Reisfelder ausgestreut und soll die Fähigkeit haben, verschiedene Pilzkrankheiten des Reis zu verhindern. Bei der chemischen Untersuchung hat man ein flüchtiges Alkaloïd gefunden, welches auch Insecten tödtet, so dass die frische Pflanze auch zum Schutz der Theepflanzen gegen mehrere schädliche Insecten verwendet wird. Auch als Heilmittel bei Lungenkrankheiten soll die Pflanze mit Erfolg angewendet sein. Es bedarf dies indessen noch einer genauen Prüfung. Verf. hält A. vasica für eine der wichtigsten Pflanzen Indiens. — Auf seinen Reisen durch Indien beobachtete Watt, dass die Samen von Lathyrus sativa (lakh) vielfach genossen werden. Dieselben sind in Punjab sehr giftig und wirken lähmend auf die Nerven der Extremitäten, wenn sie nicht genügend gekocht waren. Das giftige Princip soll ein flüchtiges Alkaloïd sein. In den Centralprovinzen kommt eine Varietät mit schmälerem Samen vor (lakhori), welche diese gefährliche Eigenschaft nicht besitzt. Ein weiterer Unterschied dieser beiden Varietäten als die Gestalt der Samen ist bisher nicht aufgefunden worden.

Die *Heilmittel der Eingeborenen von Westafrika;* von H. W. L. Billington [1]). Unter der grossen Anzahl der von den Negern arzneilich verwendeten Stoffe hebt der Verf. nur einige hervor. Als blasenziehendes Mittel werden die Wurzeln von Plumbago scandens und P. zeylanicum verwendet. In Verbindung mit einer Liliacee dienen diese Wurzeln zum Tättowiren der Stamm-Marke „Inia Mboni“. Für letztere Zwecke werden ausserdem benutzt: Semecarpus Anacardium, Indigo und Randia malleïfera. Als Mittel gegen Malaria steht in hohem Ansehen der Fieberbusch und die Rinde des afrikanischen Pfirsichs. Letztere gilt ausserdem als Alterativum und Tonicum, vermischt mit dem Safte einer unbekannten Rinde als Farbstoff, mit welchem einige Stämme ihre Körper bemalen. Die Rinde von Crossopteryx Kotsyana oder „Bembe“ ist ein beliebtes Febrifugum, ebenso ein Decoct von Andropogon Schönanthus, welches namentlich von den Eingeborenen der Sierra Leone verwendet wird. Unter den zahlreichen Abführmitteln stehen an erster Stelle: Cassia fistula, Uvaria Chamae, die Blätter einer Art Coleus, und ferner die Blätter von Jatropha Curcas. Hervorragende Bedeutung besitzt das Oel der Oelpalme, welches zu Einreibungen und Salben Verwendung findet. Zu denselben Zwecken dient das Fett von Butyrospermum Parkii und das Gummi von Symphonia globulifera. Der Saft einiger Euphorbiaceen wird als Heilmittel bei Geschwüren verwendet. Ein vorzügliches Stypticum ist Aspilea latifolia, deren Blätter und junge Zweige zerstossen und auf blutende Wunden gelegt werden. Auch getrocknete Bananenblätter sollen als blutstillendes Mittel angewendet werden. Aus dem Thierreich verdient die Königin

1) Journ. der Pharm. Els.-Lothr. 1895, 201.

der Ameisen Erwähnung, welcher eifrig nachgestellt wird, da sie für ein kräftiges Aphrodisiacum gilt. Dasselbe gilt von einer Tabernaemontana-Art.

Als *bengalische blutstillende Pflanzen* führt G. C. Bagchee [1]) folgende an: Saraca indica (Leguminose); verwendet werden Rinde, Blätter und Blüthen bei Uterusblutungen. Eupatorium ayapana wird in Form einer Pasta aus gepulverten Blättern direct auf Wunden gelegt. Der frische Saft wird als blutstillendes Mittel in Dosen von 1/2 bis 2 Unzen gegeben. Blumea densiflora wird in Form des frisch bereiteten Saftes der Blätter und des Pulvers der Wurzel angewendet. Bei Blutungen der Eingeweide in Folge von Dysenterien leistet diese Droge gute Dienste. Ein anderes blutstillendes Mittel sind die gepulverten Blüten und Wurzeln von Nymphea rubra, der roten Lotus, bekannt, welche bei Uterusblutungen Verwendung finden.

*Neue Drogen noch unbekannter Abstammung.* Unter der Bezeichnung Angarita-Wurzel wird aus San Antonio (Texas) eine holzige Wurzel importirt, die dort ein vielgebrauchtes Volksmittel darstellt. Die vorliegenden Stücke hatten einen Durchmesser von 3 cm und waren stark gelb gefärbt, was auf der Anwesenheit von grossen Mengen von Berberin beruht. Eine Analyse ergab 2,5 % desselben. Da nun aber das Berberin eine ziemliche Verbreitung in der Pflanzenwelt besitzt, so lassen sich über die Stammpflanze der Droge keine zuverlässigen Angaben machen. Bemerkenswerth erscheint immerhin das Vorkommen von grossen rhombischen Calciumoxalatkrystallen in den Markstrahlen des Holzes, das unter den bisher als berberinhaltig beschriebenen Pflanzen wohl nur bei den Caesalpiniaceen beobachtet wurde, während in Wurzeln von Berberis vulgaris keine derartigen Krystalle an dem genannten Orte aufzufinden sind. Ausserdem besitzt die Angarita-Wurzel sehr grosse Markstrahlen. Die Rinde ist relativ dünn [2]). — Ferner wird eine afrikanische Droge unter dem Namen Kinkelibah erwähnt. Die Stammpflanze ist ein Baum, dessen frische oder getrockneten Blätter in Form von Abkochungen das einzige, aber sehr wirksame Mittel gegen die in den afrikanischen Tropen auftretenden Fiebererkrankungen sein soll. [3]) — Sereh [4]) bildet kugelförmige Beeren, die äusserlich mit den Früchten von Piper Cubeba eine grosse Aehnlichkeit haben. Da nun die Blätter und Früchte von Piper Betle L. im Malaiischen als „Siri“ bezeichnet werden und auch bereits unter dieser Bezeichnung nach Europa importirt sind, so lag es nahe, in dieser Droge die Früchte von Piper Betle zu vermuten. Dem widerspricht aber schon die Gestalt der Früchte, da diese bei P. Betle ungestielt sind. Mit den von A. Meyer beschriebenen Früchten von P. Cubeba hat nun die Droge auch in histologischer Beziehung eine gewisse Aehnlichkeit. Sie unterscheidet sich aber von der-

---

1) Brit. and Colon. Drugg. 1895, Vol. 27, 27. 2) Chem. Ztg. 1895, 217. 3) Pharm. Post 1895, No. 15. 4) Chem. Ztg. 1895, 122.

selben dadurch, dass bei ihr im Pericarp die subepidermalen Sklerenchymzellen gänzlich fehlen, während die Aussenwandung der Epidermis bei der Droge relativ dickwandig ist. Ferner sind die Zellen der Hartschicht bei der Droge stets mehr in radialer Richtung gestreckt und auf den Tangentialwänden ohne Tüpfel. Die Untersuchung des Innern ergab das Vorhandensein eines Embryo von krugförmiger Gestalt, während eine Gliederung in Endosperm und Perisperm nicht nachzuweisen war. Die Droge ist reich an starkduftenden, wahrscheinlich mit ätherischem Oel erfüllten Zellen [1]).

Henry Kraemer [2]) giebt in einer Arbeit über das Veilchenparfüm, in der er eine übersichtliche Darstellung der Arbeiten von Tiemann und Krüger über die Riechstoffe der Irisrhizome liefert, eine *Aufzählung verschiedener Pflanzen, die einen veilchenähnlichen Geruch besitzen.* In erster Linie hebt er die Costuswurzel von Himalaya (Aplotaxis lappa Decaisne) hervor. Die in einer Seehöhe von 3200—4000 m wachsende Composite giebt bei Destillation 1 % eines hellgelben, flüchtigen Oeles von 0,982 spec. Gew., das bei 275° zu sieden anfängt und zur Hälfte unter 315° übergeht (Schimmel). Die Wurzel der in Südeuropa und Afrika einheimischen Composite Carlina gummifera Lerson, das „weisse Chamaeleon“ der alten Griechen, von den Botanikern auch als Atractylis gummifera und Acarna gummifera beschrieben, soll beim Trocknen exquisiten Veilchengeruch entwickeln. Das Holz von Acacia homalophylla, soll, so lange es nicht polirt ist, Veilchengeruch besitzen; andere Akazien, wie A. farnesiana, A. lophantha, A. latronum haben einen allerdings nicht völlig identischen, aber dem Veilchenparfüm nahe verwandten Geruch. Ferner sind zu nennen zwei Orchideen, Dendrobium heterocarpum und Oneidium inosmum, die Palme Geonoma pumila, deren junge grüne Theile wie Veilchen riechen, und die bei Buenos Ayres wachsende Liliacee Tritelia uniflora, deren Blüthe den in Rede stehenden Duft hat.

Ueber die *Handelsverhältnisse vegetabilischer Fette und Oelsamen* berichtete P. L. Simmonds [3]).

*Sdearodendron Stuhlmannii Engl.* Dieser von Engler beschriebene ostafrikanische Fettbaum enthält in seinem Samen nach R. Heise [4]) ein fettes Oel — *Mkanifett* — in reichlicher Menge. Der Fettgehalt der braunen, tetraedrischen Samen beträgt 55,5 %. Aus Afrika stammendes, dort von Eingeborenen gewonnenes Fett zeigte sich von bröckliger Beschaffenheit und gelblichweisser Farbe. Es enthielt 0,8—1,4 % Verunreinigungen. Es schmolz bei 4—41° und erstarrte bei 38° zu einer cacaofettähnlichen Masse, die 52,75 % Stearinsäure, 42,90 % andere Fett-

1) Unter dem Namen Sereh ist auf Java auch eine Krankheit des Zuckerrohrs bekannt. 2) Amer. Pharm. Journ. 1895, 347; Pharm. Ztg. 1895, 607. 3) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 417; Auszug in Pharm. Ztg. 1895, 707. 4) Notizbl. des Königl. Bot. Mus. Berlin 1895, No. 3.

säuren und endlich Glycerin enthielt. Die Säuren sind zu ca. 12 % in freiem Zustande vorhanden; zum kleinen Theile bilden sie ein flüssiges Glycerid. Der Hauptantheil des Fettes aber besteht aus einem in schneeweissen, feinen Nädelchen krystallisirenden Körper, der gleichzeitig Stearinsäure und Oelsäure an Glycerin gebunden enthält. Es ist als Oleodistearin zu bezeichnen und hat die Formel $C_3H_5 . C_{18}H_{33}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Das Vorkommen gemischter Glyceride in Pflanzenfetten ist bisher nicht bekannt gewesen, und auch bei thierischen Fetten ist nur in der Kuhbutter eine derartige Verbindung aufgefunden worden. Heise ist der Ansicht, dass derartigen Fetten möglicherweise eine wesentlich andere physiologische Resorbirbarkeit zukommt, als den mechanischen Mischungen der Glyceride. Die Verwendung des Mkanifettes zu Genusszwecken dürfte wohl ausschliesslich für das Vaterland desselben in Frage kommen. Im Nährwerth wird es dem Hammeltalge nahestehen. In industrieller Beziehung ist besonders die Fabrication von Kerzen und Seifen daraus von Wichtigkeit, und zwar wegen des hohen Erstarrungspunctes und des hohen Gehaltes an freien Fettsäuren.

Nach Kistenmacher[1]) ist die *Bildung von Gallen* nicht die Folge des Stiches oder der Irritation, so dass künstliche Erzeugung von Gallen nicht gelingt, sondern abhängig von den eingedrungenen Insectenlarven oder Pilzsporen, deren Abtödtung die Entwickelung der Gallen zu jeder Zeit verhindert. Bei der Gallbildung im Allgemeinen handelt es sich um die Entwicklung vegetabilischen Gewebes, das die Embryonen oder Sporen einschliesst, oder um die Verwendung des vorhandenen Gewebes zu demselben Zwecke. Es entsteht dann eine nutritive Schicht, wobei an der inneren Epidermis rundliche Säckchen oder lange papillöse Haare sich entwickeln, oder die Zellen können Poren besitzen, durch die das Ernährungsmaterial zugeführt werden kann.

Beiträge zur *Kenntniss der mitteleuropäischen Galläpfel* lieferte F. Koch[2]). Derselbe gelangte zu folgenden Ergebnissen: 1. Der Tanningehalt ist etwa 16 %. 2. Während der Zuckergehalt sich um das $2^1/_2$ fache vermehrt, bleibt der Gerbstoffgehalt vor der Reife und bei erlangter Reife derselbe. 3. Der in den Galläpfeln enthaltene Zucker ist krystallisirbar und ist Dextrose. 4. Ellagsäure findet sich nicht präformirt. 5. Tannin und Ellagsäure zeigen ebenfalls den Uebergang der durch Eisenchlorid erzeugten Färbung in Violett und Roth. 6. Ausser den normalen bis jetzt bekannten Bestandtheilen enthalten die Galläpfel noch einen harzartigen Körper, das Gallocerin $C_{20}H_{36}O_2$. Derselbe liefert amorphe, bromirte Derivate. Acetylirungs- sowie Benzoylirungsversuche verliefen negativ; ebenso die Darstellung des Aethyläthers. Er verhält sich indifferent gegen Salpetersäure und Hydroxylamin; durch Jodwasserstoff scheint heftige Einwirkung stattzufinden.

1) Botan. Gaz. 1895, 497; Pharm. Journ. Trans. 1895, 583. 2) Arch. d. Pharm. 1895, 48.

Den *Gerbstoffgehalt einiger nordamerikanischer Gerbstoffrinden* hat Trimble[1]) festgestellt.

| | Feuchtigkeit | Tannin auf Trockensubstanz berechnet | Asche auf Trockensubstanz berechnet |
|---|---|---|---|
| Castanopsis Rinde | 42,72 % | 18,92 % | 3,70 % |
| „ Holz | 9,75 „ | 3,67 „ | 0,72 „ |
| Rinde von Quercus densiflora | 10,31 „ | 16,12 „ | 2,46 „ |
| „ „ Ostrya virginiana | 20,41 „ | 6,49 „ | 8,47 „ |

Bei der Elementaranalyse ergab das Tannin von

| | Castanopsis | Quercus densiflora |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,69 % | 60,71 % |
| Wasserstoff | 4,95 „ | 5,21 „ |
| Sauerstoff | 34,36 „ | 34,08 „ |

Sämmtliche Gerbstoffe geben mit Eisensalzen grüne Fällungen und werden mit Bromwasser gefällt, sie gehören also zur Klasse der Eisengerbsäuren.

Bei *Untersuchung von Drogenpulvern* fand E. Dieterich[2]) Zahlen, welche den in früheren Jahren erhaltenen Werthen entsprechen.

Ueber *Bestimmung des Extractgehalts* einiger Drogen, welche zu Fluidextracten verwendet werden; von O. Linde s. Extracta (Galenische Präparate).

Die *Kautschuk-Industrie in Südamerika* ist Gegenstand einer Abhandlung von H. Rusby[3]). Die botanischen Quellen des südamerikanischen Kautschuks sind Hevea- und Manihot-Arten aus der Fam. der Euphorbiaceen, Mimusops, Fam. der Sapotaceen, Hancornia, Fam. der Apocyneen und Castilloa aus der Fam. der Urticaceen. Das beste Product liefern die Hevea-Arten, von welchen früher das über Para exportirte Kautschuk gesammelt wurde. Das heutige Para-Gummi wird indessen von den verschiedensten Bäumen gesammelt, so dass es durchaus nicht mehr als das beste zu betrachten ist. Rusby giebt eine eingehende Beschreibung der Gewinnung des Kautschuks und am Schlusse der mit vielen Abbildungen versehenen Arbeit noch eine Uebersicht der verschiedenen Kautschukpflanzen, aus welcher wir folgendes entnehmen: Euphorbiaceen: Hevea brasiliensis Mull. H. spruceana Mull. H. discolor, paucifolia, ricinifolia, Benthamiana, lutea, guyanensis Mull. Mioranda siphonoides, minor, Benth. Sämmtliche liefern Para-Gummi und sind in Amazonas und Guiana einheimisch. Manihot Glaziovii Mull. liefert Ceara-Gummi und ist im Staate Rio de Janeiro einheimisch. Urticaceen Trib. Artocarpeen: Ficus elastica und hispida, Ostindien, Assam. F. brasi R. Br. Sierra Leone — Afrikan. Gummi. F. macrophylla Desf. F. rubiginosa Desf. Nord-Australien. Urostigma Vogelii Miq. Liberia. U. Jacciferum Miq. Ostindien und Assam.

1) Bullet. of Pharm. 1895, Vol. IX, 411. 2) Helfenb. Annal. 1895.
3) The Druggists Circular and chemical Gazette 1894, No. 8, 171.

Castilloa elastica, Cervant; C. Markhamiana Collins — Central-Amerika. Apocyneen: Hancornia speciosa Gom. Pernambuco. Willoughbeia edulis Rxb. W. firma DC. und martabanica — Madagaskar und Indien; liefern vorzügliches Gummi. Landolphia owariensis de Beaur.; L. florida Benth., Vahea madagascariensis Boj. V. comoriensis Boj. V. gummifera Lam. V. senegalensis A. D. C. Carpodinus R. Br. — tropisches Afrika, fast sämmtlich Schlingpflanzen. — Urceola elastica Rxb. — Borneo. U. esculenta Benth. Burmah. Leuconotis eugenifolia A. D. C. Alstonia costulata Miq. A. scholaris R. Br. Malayisches Archipel. A. plumosa Labill. Fiji Inseln. Lobeliaceen: Siphoncampylus caoutchouc. Don S. jamesonianus D. C. Central-Amerika. Asclepiadeen: Periploca graeca L. Insel Reunion. Cryptostegia grandiflora R. Br. Indien. Cynanchum ovalifolium Wight. — Penang. Asclepias cornuti Desc. Nord-Amerika. Versuchspflanzen in Kanada. Compositen: Durango-Gummi wird von einer unbekannten Composite gewonnen.

Die Suche nach *neuen Kautschukbäumen in Südamerika* scheint von Erfolg gekrönt zu sein; man hat zwei Balata-Arten, eine rothe und eine weisse aufgefunden, welche ein gutes Kautschuk liefern sollen. In franz. Guinea wird besonders Mimusops balata ausgebeutet. Derselbe erreicht eine Höhe von 90—100 Fuss und besitzt ein sehr schönes Bauholz, welches von Insecten nicht angegriffen wird. Es ist daher erklärlich, dass auch von diesem Baum für die Kautschuk-Production nicht viel zu hoffen sein wird, wenn man das Fällen der Bäume, wie dies in Venezuela, franz. und holländ. Guiana geschieht, auch fernerhin gestattet. Dagegen soll man in British Guiana, wie ein Augenzeuge berichtet, sehr vorsichtig zu Werke gehen, um die ungeheuren Mimosups-Wälder, welche das sumpfige Tiefland bedecken, und welche die Welt auf Jahrhunderte hinaus noch mit Kautschuk versorgen können, nicht zu zerstören. Man macht horizontale Einschnitte um die Hälfte des Stammes und verbindet dieselben mit vertikalen Kanälen. Oder man schneidet quadratische Rinden-Stücke heraus und gewinnt den Saft durch Pressen. Im nächsten Jahre sind die entblössten Stellen geheilt, und man kann nun die stehengebliebenen herausschneiden. Diese Procedur halten die Bäume jahrelang aus. Das Einsammeln ist sehr einträglich. Ein einzelner Baum liefert jährlich ungefähr 1 kg Kautschuk. Die Coagulation bewirkt man in der Weise, dass man den Saft in flachen Pfannen an der Luft stehen lässt und die sich bald bildende Kruste abnimmt. Nach einigen Tagen hat sich dann eine neue Kruste gebildet und so fort, bis der ganze Saft coagulirt ist. Die abgenommenen Krusten werden auf Leinen gehängt und getrocknet. Das Balata-Gummi ist natürlich ein geringerer Kautschuk, indessen ist er für Maschinen, zur Herstellung von Mackintosh, chirurgischen Instrumenten etc. sehr brauchbar. In Holländisch Guiana wird diese Industrie nicht mit derselben Sorgfalt betrieben, allein auch hier haben zwei amerikanische Firmen sich der Sache

angenommen und exportiren grosse Mengen Balata-Gummi nach den Vereinigten Staaten[1]).

In England stellt man in neuerer Zeit ein, wie es scheint, allen Ansprüchen genügendes *Kautschuksurrogat* auf folgende Weise her: Durch ein von unten nach oben gehendes erhitztes, 2—3 mm Durchmesser zeigendes Rohr lässt man Terpentindämpfe streichen. Diese heissen Dämpfe treffen am Ausgange des Rohres auf einen Strahl Salzsäure, und es bildet sich nun eine Masse, welche dem Kautschuk in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Dieselbe wird gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und in Formen gegossen[2]).

*Untersuchungen über Bau und Anordnung der Milchröhren mit besonderer Berücksichtigung der Guttapercha und Kautschuk liefernden Pflanzen;* von Otto Chimani[3]). Die Arbeit bezweckt zunächst eine Zusammenstellung aller über Milchsaftgefässe gelieferten Beiträge zu liefern und dann die von Tschirch auf seiner Java-Reise gesammelten Guttaperchapflanzen näher zu untersuchen. Von Guttapercha liefernden Pflanzen wurden untersucht: Palaquium Gutta, P. oblongifolium, P. borneense, P. Treubii, P. argentum, Bassia firma, P. rostratum, Payena Leerii, P. suringiana, P. rubro-pedicellata, Achras Sapota, Sideroxylon, Urbani und Mimusops Balata. Die Milchröhren der Sapotaceen gehören zu den ungegliederten und sind im ganzen Gewebe in ungleicher Vertheilung anzutreffen, am zahlreichsten in der primären Rinde, im Marke und im Holzkörper. Sie bilden in den Knoten kurze gegliederte, unregelmässig gestaltete Milchzellreihen. Die in grösseren Intervallen segmentirten Schläuche zeigen schiefe Querwände, welche zum Theil nebeneinander verschoben sind. Für die Palaquium- und Payena-Arten ist diese Form typisch. Die Weite der Milchschläuche variirt von 5 bis 50 $\mu$. — Von den Kautschuk liefernden Pflanzen haben die aus der Familie der Moraceen, Apocyneen und Euphorbiaceen stammenden ungegliederte Milchschläuche. Diese sind segmentirt und bilden kürzere und längere Glieder, deren Enden stets genau aufeinanderpassen, manchmal an der Berührungsstelle eine Einschnürung zeigen, aber niemals nebeneinander verschoben sind. Die Landolphia-Arten zeigen eine partielle Obliteration der Milchschläuche. Dieselben besitzen in der Markscheide grosse eigenthümliche Lücken, um welche sich die obliterirten Milchschläuche herumziehen. In den Haaren von Castiloa elastica, Cecropia peltata und Manihot Glaziovii liessen sich Milchsafttröpfchen nachweisen. Die Grösse der Milchschläuche variirt von 10 bis 52 $\mu$.

Durch Kärnbach erhielt das Kgl. bot. Museum zu Berlin, wie Engler[4]) mittheilt, einige Proben von Getah (einer Guttapercha)

1) Pharm. Era 1895, 681. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1895. 3) Arch. d. Pharm. 1895, 253; Schweiz. Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. 1895, 258. 4) Notizbl. des Kgl. Bot. Mus. Berlin. Durch Apoth. Ztg. 1895, 867.

nebst Zweigen der dieselben liefernden *Guttapercha-Bäume von Kaiser-Wilhelmsland.* Die gesammelten Sapotaceen sind folgende: Palaquium Sussu Engl. u. sp. Neu-Guinea, Kaiser-Wilhelmsland, am Sattelberg bei Finschhafen in 900 m Höhe. Die am Ende der Zweige ziemlich dicht stehenden Blätter sind mit 3 cm langen Blattstielen versehen und haben 13—14 cm lange, 3—6 cm breite Spreiten, an denen die unter einem Winkel von etwa 75° von der Mittelrippe abgehenden Seitennerven von einander etwa um je 1 cm abstehen. Die Blüthenstiele sind 1,5 cm lang, die Kelchblätter 5 mm lang und breit. Der Fruchtknoten hat 5 mm Durchmesser. Der Milchsaft dieser Art gerinnt in der Rinde. Kärnbach hält die hiervon gewonnene Guttapercha-Masse „Getah Sussu" für die beste des Landes. Payena Bawun Scheffer. Neu-Guinea, Kaiser-Wilhelmsland, Berlinhafen. Der Baum ist auf Korallensand häufig und liefert die Masse „Getah Marau", welche jedoch weniger gut zu sein scheint, als Getah Sussu. Die Kotyledonen dieser Art sind blutroth. Payena Mentzelii K. Sch. u. sp. Neu-Guinea, Kaiser-Wilhelmsland, Finschhafen, Strandwald. Die Blätter stehen an den Enden der grauberindeten Kurztriebe; die abschliessende Knospe ist goldig behaart. Der 1,5—3,5 cm lange Blattstiel ist von einer ziemlich tiefen Regenrinne durchlaufen; Spreite 9—10 cm lang, im oberen Drittel oder tiefer 4—5 cm breit, im getrockneten Zustande graubraun. Blüthenstiele 1,5—2 cm lang, kantig; nach oben verdickte Kelchblätter in zwei Reihen 2 mm; Blumenkrone 4 mm; Griffel mit Fruchtknoten 12 mm lang. Gehört in die Pierre'sche Gattung Burchella. Enthält viel weisslichen Saft, aus dem die Getah Natu gewonnen wird. Die Kotyledonen sind weiss. Sideroxylon (Pierrisidoroxylon) Kaernbachianum Engl. u. sp. Neu-Guinea, Kaiser-Wilhelmsland, Sattelberg bei Finschhafen 900 m. Die Blätter stehen von den etwa 8 mm dicken Zweigen horizontal ab, haben einen 1 cm langen Blattstiel und eine 22 cm lange, 10—12 cm breite, fast lederige, unterseits dunkelbraune, behaarte Spreite mit 8—10 mm von einander abstehenden Seitennerven. Die Blüthenstiele sind 6—8 mm lang, die Kelchblätter 4 mm. Die Blumenkrone ist nur etwa 3 mm lang. Enthält viel weissen Milchsaft und liefert „Getah Natu".

Den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über die *Chemie der Guttapercha* hat H. Reizmann[1]) zusammengefasst.

Zur *Reinigung von Guttapercha* wird folgende Methode empfohlen: Man löst die rohe Guttapercha in der 20fachen Menge Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform auf, fügt etwas feines Gypspulver hinzu und überlässt nach wiederholtem kräftigen Umschütteln die Flüssigkeit 48 Stunden lang der Ruhe. Die klare Lösung wird abgegossen und mit dem doppelten Volumen 90 %ig. Weingeist durchgeschüttelt, wodurch sich die Guttapercha als rein weisse

1) D. Chem. Ztg. 1895, 429.

Masse ausscheidet. Diese wird ausgeknetet, um das Lösungsmittel zu entfernen, und der Einwirkung der Luft ausgesetzt[1]).

Folgende Vorschrift zu einem *Ersatzmittel für Guttapercha* wurde in Rev. de Thér. gegeben: Man mischt 1 Th. gereinigten Theers bei 120° mit 10 Th. festem Paraffin, fügt 2 Th. Kautschuk hinzu und erhält auf der angegebenen Temperatur, bis sich nach anhaltendem Umrühren eine homogene Masse gebildet hat.

Versuche von Gérard[2]) über das *Cholesterin kryptogamischer Gewächse* weisen dessen Vorhandensein in der Bierhefe, in Schimmel (Mucor mucedo) und in Lichen pulmonaceus (Lobaria pulmonacea) nach. Alle diese Cholesterine, ebenso wie die aus verschiedenen Basidiomyceten und Myxomyceten erhaltenen sind verschieden vom animalischen Cholesterin und von dem als Phytosterin bezeichneten Cholesterin der höheren Pflanzen. Sie fallen dagegen zusammen mit dem von Tanret aus dem Mutterkorn dargestellten Ergosterin. Als charakteristische Reactionen dieser Ergosterine giebt Gérard zwei an. In Schwefelkohlenstoff gelöst geben sie mit Schwefelsäure von 1,67 spec. Gew. blutrothe Färbung, bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Schwefelkohlenstoff mit grüner Farbe ab. Animalisches Cholesterin giebt bei gleicher Behandlung gelbliche Färbung bezw. weissen Absatz, Chloroformlösung von animalischem Cholesterin oder Phytosterin, mit Benzoësäureanhydrid und Schwefelsäure versetzt, wird allmählich citronengelb und später roth und das Chloroform scheidet sich mit blutrother Färbung, die nach 24 Stunden violett wird, die Schwefelsäure mit brauner Farbe und starker grüner Fluorescenz ab. Ergosterin wird bei gleicher Behandlung blutroth; die Chloroformlösung wird gelbbraun und in 24 Stunden farblos, die Schwefelsäure braun, mit sehr schwacher grüner Fluorescenz.

A. Marcacci[3]) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die *Wirkung der Alkaloïde auf das Wachsthum der Pflanzen* zu ermitteln.

Berthelot und G. André[4]) haben einige Versuche angestellt zur Entscheidung der Streitfrage, *ob und in welchen Mengen Aluminium in den Pflanzen vorkommt.* Es ergab sich, dass die Wurzeln von Lupinen, die in Töpfen gezogen waren, in einem Falle 0,5, im anderen 0,48 % Aluminium enthielten. In den Wurzeln der Winde (Convolvulus) wurden 0,4 % gefunden, in der Queckenwurzel 0,12 %, in den Blättern der Lupinen 0,037 % und in den Lindenblättern 0,0025 %.

Ueber das *Vorkommen organischer Basen in Keimpflanzen, Wurzelknollen, Samen* und anderen Producten, wie Oelkuchen, hat G. Schulze[5]) Angaben gemacht. Cholin findet sich in den

---

1) Pharm. Journ. Durch Pharm. Centralh. 1895, 616. 2) Journ de Pharm. et de Chem. 1895, No. 12, 601; Pharm. Ztg. 1895, 608. 3) Nuvoo Giornale Botanico Ital. 1895 durch Pharm. Journ. and Trans. 1895 N. 1323, 366; Apoth. Ztg. 1895, 218. 4) Comptes rendus 1895, No. 6. 5) Zeitschr. f. landwirthsch. Versuchs-Stat. 1895, 23; Chem. Ztg. 1895. Rep. 249.

Samen der Erbse, Wicke, des Hanfs, in Weizenkeimen, Erdnusskeimen, Cocosnuss-, Palmkern- und Sesamkuchen, in den Knollen der Kartoffel, in etiolirten Keimpflanzen der Wicke, der gelben und weissen Lupine, der Sojabohne und des Kürbis, endlich auch in Malzkeimen. Das Cholin findet sich auch noch im Bockshornsamen, im indischen Hanf, in den Arecanüssen, sowie in den Erdnüssen, Linsen, Baumwollsamen- und Buchenkernkuchen, sowie in einigen Pilzen (Helvella esculenta, Amanita pantherina, Boletus luridus), im Hopfen, in Atropa Belladona, Hyoscyamus, in der Ipecacuanhawurzel, im Mutterkorn, in den Rüben. Das Cholin wird von Betain begleitet in den Samen der Wicke, in den Weizenkeimen und Malzkeimen. Dasselbe ist weiter in den Blättern von Lycium barbarum und in den fleischigen Wurzeln der Rübe, ferner in den Samen der Baumwollstaude, in den Samen von Artemisia Cina, in Chenopodium album und in den Blättern von Solanum tuberosum vorhanden. Trigonellin findet sich in den Samen der Erbse, des Hanfs und des Hafers; ferner im Bockshornsamen. Schulze glaubt nicht, dass das Cholin erst während der Bearbeitung aus Lecithin oder einem diesem verwandten Körper entstanden ist, sondern er nimmt an, dass das Cholin fertig gebildet in den Pflanzen vorkommt; ebenso ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das Betain fertig gebildet in den Pflanzen vorkommt. Von den genannten drei Basen wird nur einer, dem Cholin, eine Wirkung auf den Thierkörper zugeschrieben und zwar soll dasselbe stark giftig wirken. Glücklicherweise ist das Cholin in den Futtermitteln, welche untersucht wurden, in so geringer Menge enthalten, dass von einer giftigen Wirkung keine Rede sein kann, doch ist es denkbar, dass gewisse Nebenwirkungen der Futtermittel auf den Cholingehalt zurückzuführen sind und dass auch in einzelnen Futtermittelsorten so viel Cholin vorkommen kann, dass sie schädlich wirken.

Ueber die *Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen, über seine physiologische Rolle und über lösliche Kohlenhydrate, die ihn begleiten,* haben E. Schulze und S. Frankfurt[1]) eine grössere Arbeit veröffentlicht, aus welcher sich ergiebt, dass der Rohrzucker in den vegetabilischen Organen sehr verbreitet ist, in Blüthenpflanzen kaum weniger als das Stärkemehl. Aus vielen Gründen glauben die Verfasser zu der Annahme berechtigt zu sein, dass der Zucker hier als Reservematerial dient; wenn er bei der Keimung der Samen nicht verschwindet, sondern sogar vermehrt wird, so habe das seinen Grund in der stetigen Production neuer Zuckermengen durch die keimende Pflanze. Als Muttersubstanz des Rohrzuckers können in erster Linie nur andere Kohlenhydrate in Betracht kommen, meist wohl das Stärkemehl, bei dessen Uebergang in Glykose der Rohrzucker vielleicht ein Zwischenproduct darstellt. Aber auch aus Rohrzucker kann unter Umständen Stärkemehl gebildet werden, und zwar in den Fällen,

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. XX, Heft 6.

in welchen solches die Pflanze durchwandern und an irgend einer Stelle als Baustoff abgelagert werden soll. Der Rohrzucker spielt dann wie die Stärke eine transitorische Rolle. Verfasser haben nachgewiesen, dass der Rohrzucker auf diesen Wanderungen fast immer von anderen löslichen Kohlenhydraten begleitet wird, deren Natur eine sehr verschiedene ist. Die Bedeutung dieser Kohlenhydrate liegt darin, dass sie als Reservestoffe fungiren können.

## B. Arzneischatz des Pflanzenreiches.

### Acanthaceae.

*Andrographis paniculata.* Ueber diese Pflanze, welche als neue falsche Chiretta (s. Gentianaceae) auf dem Markt erschienen ist, hat H. C. Greenish[1]) eine Studie veröffentlicht, welche deutlich zeigt, wie grosse practische Bedeutung die mikroskopische Untersuchung in der Pharmakognosie hat. Der Stamm von Andrographis ist viereckig, gefurcht, im oberen Theile geflügelt. Mit der Lupe erkennt man am unteren Theile des Stieles und ebenso an den Blättern eine Anzahl kleiner heller Puncte. Im Querschnitte durch die obere geflügelte Portion lassen sich Epidermis, eine schmale primäre Rinde, eine schmale Bastpartie und ein gut entwickelter, ein grosses Mark einschliessender Holzring unterscheiden. In den Markzellen sind zahlreiche Prismen von Calciumoxalat vorhanden. Das Holz besteht hauptsächlich aus kleinen Gefässen und wird von Markstrahlen durchsetzt, die gewöhnlich nur aus einer Zellreihe gebildet werden. Eine höchst eigenthümliche Bildung findet sich in der einzelligen Epidermis, deren Zellen hier und da grosse hellgrüne, unregelmässige runde oder oblonge Massen einschliessen, die bei Zusatz von Salzsäure unter Aufbrausen sich gelb färben, worauf der Rückstand Cellulosereaction giebt. Es handelt sich um Cystolithen, deren grüne Farbe von dem mit Protoplasma verbundenen Chlorophyll herrührt, wodurch die Unregelmässigkeiten in der Oberfläche der Cystolithen mehr und mehr ausgefüllt werden. Diese Cystolithen beschränken sich jedoch nicht auf die Epidermis, sondern kommen in der ganzen primären Rinde, hier jedoch meist in unmittelbarer Nähe der Epidermis vor. Die meisten Cystolithen sind isodiametrisch, andere jedoch oblong oder mehr oder minder länglich, selten scharfspitzig. Ihre Grösse wechselt bedeutend, die grossen zeigen mitunter deutliche Schichtung, meist sind sie mit Calciumcarbonat imprägnirt, wodurch das Aufbrausen bei Salzsäurezusatz sich erklärt. Auf der Oberfläche des Stieles finden sich hier und da Stomata und kleine Drüsenhaare, die gewöhnlich 4—8 secernirende Zellen zeigen und mit einer einzigen Zelle der Epidermis anhaften. An dem Blatte sind Stomata nur an der Unterfläche,

1) Pharm. Journ. Transact. Nov. 16, 413; Pharm. Ztg. 1895, 847.

hier aber in grosser Zahl vorhanden. Auf beiden Seiten sind in der Epidermis Crystolithen (meist kalkfrei) vorhanden, die mitunter eine Vergrösserung des unteren Theiles der Zelle zu Wege bringen, wodurch sie scheinbar unter der Epidermis zu liegen scheinen. Ebenso sind denen des Stieles ähnliche Drüsen in beträchtlicher Zahl auf beiden Flächen der Blätter vorhanden, am Rande auch grosse, stumpf konische, gestreifte, meist zweizellige Haare. Von Blüthentheilen ist in der Droge meist nur der gestielte Kelch vorhanden. Sowohl am Stiele als an der Unterfläche der Kelchblätter finden sich Haare, die denen des Blattes ähnlich sind, ausserdem zwei Formen von Drüsen, die eine analog denen der Blätter, die andere aus zwei oder mehr länglichen, farblosen Zellen bestehend, die einen braunen, becherförmigen, drüsigen Kopf tragen, der aus einer grossen Anzahl von secernirenden Zellen besteht. Die obere Fläche der Kelchzipfel ist mit längeren, schmäleren Haaren besetzt. Auch die Wurzel enthält in der Rinde Cystolithen. Das Vorkommen von Cystolithen ist bisher nur in den Familien der Acanthaceen, Begoniaceen, Borragineen, Cordiaceen, Cucurbitaceen, Gyrocarpeen, Hydrophylleen, Loasaceen, Olacineen, Polemoniaceen (Greenish) und Verbenaceen constatirt. In der Familie der Acanthaceen kommen einfache und doppelte Cystolithen vor, bei Andrographis sind sie nur ganz ausnahmsweise doppelt. — Eine andere Merkwürdigkeit, die in der Familie der Acanthaceen bisher ausschliesslich beobachtet wurde, findet sich ebenfalls in Andrographis paniculata. Es lassen sich aus dem secundären Baste Bastfasern isoliren, die gewöhnlich in Gruppen von 2—36 oder mehr angeordnet sind. Sie finden sich im Stiele, in der Wurzel und in der Mittelrippe des Blattes. Diese von Russow zuerst in Hexacentris coccinea, später in verschiedenen Acanthaceen aufgefundenen Bildungen entstehen durch axiale Theilung der Mutterzellen durch zarte Wände, die an den Ecken wie gewöhnliches Collenchym sich verdicken und eine mittlere Lamelle entwickeln, die jedoch bald, wahrscheinlich durch Verflüssigung verschwindet. Die sich weiter verdickenden Tochterzellen kommen dadurch lose in der Mutterzelle zu liegen. Echte Chiretta zeigt weder diese Bildungen, noch die beschriebenen Cystolithen und Drüsenhaare.

### Aceraceae.

*Acer saccharinum.* Die *Zuckerahorn-Cultur in Nordamerika* soll nach Mittheilungen von May [1]) gute Ergebnisse liefern. May empfiehlt, auch für Europa die Cultur des Zuckerahorns aufzunehmen.

### Algae.

Nachstehende Mittheilungen über das *Vorkommen von freiem Jod in Algen* ist bemerkenswerth. Möglicherweise handelt es sich

1) Apoth. Ztg. 1895, 823.

hier um die auch bei Schwämmen beobachtete Zerlegung von Jodospongin durch Fermente (s. unter Drogen des Thierreichs, Schwämme). Schon vor einiger Zeit machte Robertson die Beobachtung, dass das Papier, in welchem ein Exemplar von Bonnemaisonia asparagoides eingelegt war, an den Berührungsstellen blau gefärbt war, und eine von Battles daraufhin vorgenommene mikroskopische Prüfung zeigte, dass an der Oberfläche des fraglichen Papiers sich Stärkekörnchen befanden, die durch Jod blau gefärbt waren. Diese Beobachtung ist durch eine weitere Entdeckung von Golenkin bestätigt worden, die ergab, dass in der That Bonnemaisonia beim Trocknen Jod ausscheidet. Es scheint in den Höhlungen von Specialzellen enthalten zu sein. Jetzt hat E. Bruns[1]) in derselben Pflanze und zwar in der gelatinösen Aussenschicht, nicht in dem Zellgewebe, eine grosse Anzahl merkwürdiger Bildungen nachgewiesen, welche in reflectirtem Lichte eine intensiv blaue Farbe zeigen.

### Amaranthaceae.

Ueber *brasilianische Nutz- und Heilpflanzen aus der Familie der Amaranthaceen* berichtete Th. Peckolt[2]). Von Gomphrena Pohlii Moq., einer vielästigen, bis meterhohen Pflanze mit dichter Behaarung und gelben, unterbrochen ährigen, gepaarten Blüthenköpfen, gilt der knollige, harzreiche Wurzelstock in den Staaten Minas, San Paulo, Matto Grosso und Goayaz als unfehlbares Antidot bei Schlangenbissen. Zu demselben Zwecke dient auch G. officinalis Mart. Diese Art zeichnet sich durch schön rothe, grosse, halbkugelige, endständige Blüthenköpfchen aus. In den unregelmässig abgerundeten, länglichen, tauben- bis hühnereigrossen, aussen braunen, im Durchschnitte gelben, sehr harzreichen Wurzelstocke fand Peckolt amorphen, gelben Bitterstoff, zwei Harzsäuren, ein Weichharz und 0,085 % Saponin. Den gleichen Ruf als Mittel bei Typhus, Wechselfieber, Magenkrampf, Kolik u. s. w. haben in einzelnen Staaten auch G. macrocephala St. Hil. und G. macrorrhiza Mart., ferner G. leucocephala Mart. In den Staaten Bahia, Minas, Esperito Santo und Rio Janeiro benutzt man einen Thee der Blätter von G. paniculata als schweisstreibendes Mittel und eine concentrirte Abkochung als Wundmittel gegen Satteldruck der Lastthiere. — Die Wurzel von Telanthera polygonoides Moq. wird als Tonicum u. s. w. gebraucht. Als Theespecies bei Magenschwäche, Diarrhoe, auch bei Husten, dienen Abkochungen der in den Nordstaaten als wilde Immortelle (Strohblume), in den Staaten Rio de Janeiro und Minas als wilde Kamille bekannten Species T. ramosissima Moq. und brasiliana Moq. Neben diesen strauchartigen, vielästigen behaarten Arten ist auch die kleine, liegende Art T. ficoidea als populäres Diureticum in Gebrauch. — Euxolus

1) Ber. d. Deutsch. botan. Ges. XII, 178. 2) Pharm. Rundsch. Newyork 1895, 89.

oleraceus Moq., in deren Blättern Peckolt 81,45 Wasser, 1,98 Fett und Weichharz und 0,3 Eiweissstoffe fand, dient zur Bereitung des sehr beliebten Nationalgerichts Cururú de Bahia; ausserdem namentlich Amaranthus chlorostachys Willd., ferner A. spinosus L., und A. melancholicus Moq. Aus anderen Gattungen sind als Volksmittel Celosia brasiliensis Moq., Iresine vermicularis Moq. und Chamissoa macrocarpa H. B. K. zu nennen. Die im Staate Rio Janeiro vorkommende und dort wilder Hahnenkamm genannte Celosia ist eine oft meterhohe, fast strauchartige, wenig verästelte Pflanze, mit endständigen, oft 30 cm langen Blüthenröhren, die dicht gedrängt mit weissen oder gelblichen Blüthenknäueln besetzt sind. Der Thee der oval länglichen, spitzen Blätter ist Volksmittel bei Blutflüssen, Blennorrhoe und Dysenterie. Iresine vermicularis, ausgezeichnet durch fleischige Stengel und Blätter, wird bei Blasenkatarrh, Chamissoa macrocarpa bei Malariafieber, wo man Abkochungen von 60 g : 500 g tassenweise in der fieberfreien Zeit nehmen lässt, und bei Harngries benutzt.

### Amaryllidaceae.

Nach Stone und Lot[1]) ist der von Michaud und Tristan angeblich aus dem *Saft der Agave gewonnene Zucker* keine besondere Zuckerart, sondern mit Saccharose identisch.

Ueber *Inulin* in Amaryllidaceen s. unter Liliaceae.

### Amygdalaceae.

Schlagdenhauffen und Braun[2]) berichten über die *Vertheilung der anorganischen Stoffe in verschiedenen Theilen der unreifen Mandeln.* Die Untersuchungen haben ergeben, dass der Kohlensäuregehalt im Mesokarp 1,06, im Endokarp 0,89, im Perisperm 0,80 % beträgt. In den geschälten Mandeln sind nur Spuren nachweisbar. Chlor ist zu 0,2—0,3 % mit Ausnahme des Perisperms vorhanden. Der Gehalt an Kieselsäure ist im Endokarp dreimal so schwach als in den übrigen Theilen der Frucht, derjenige der Phosphorsäureverbindungen fünfmal geringer im Mesokarp und Endokarp als im Perisperm. Magnesium ist in allen Theilen, nur nicht im Endokarp enthalten.

### Anacardiaceae.

*Anacardium occidentale.* Beiträge zur *Kenntniss des Cardols* veröffentlichten L. Spiegel und C. Dobrin[3]). Das Cardol, welches sich in den Fruchtschalen von Anacardium occidentale und wie es scheint auch in den Früchten anderer Anacardiaceen findet, soll nach den bisher darüber gesammelten Erfahrungen das wirksame Princip des Acajoubalsams darstellen, indem es ähnlich wie Cantharidin hautreizend wirkt. Dass der Körper

1) Amer. Chem. Journ. 1895, März. 2) L'Union pharm. 1895, 193.
3) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 309.

kein einheitlicher ist, wurde bereits von anderer Seite ausgesprochen. Den Beweis dafür erbringen die Verfasser auf Grund eingehender chemischer Arbeiten, bezüglich deren wir auf das Original verweisen müssen. Das im Handel vorkommende Cardol enthält vielfach noch mancherlei Verunreinigungen. Auch seine Zusammensetzung ist selten constant, da es bald von Anacardsäure befreit, bald mit dieser, bald mit geringen Mengen Alkohol gemischt in den Handel kommt. Die Verfasser stellten sich deshalb zu ihren Versuchen das Cardol selbst dar oder sie befreiten vorher das käufliche Product von allen Unreinheiten. Das so gereinigte Cardol ist ein schwach röthliches Oel von geringem specifischen Gewichte, welches sich sehr bald an der Luft und noch schneller beim Erhitzen auf 100° dunkelbraun färbt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Die chemische Formel des Cardols ermittelten Verfasser zu $C_{32}H_{50}O_3 . H_2O$. Sie sind der Meinung, dass der Körper als einheitliches chemisches Individuum angesprochen werden muss. Bei der Oxydation desselben mit starker Salpetersäure erhielten sie einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen Theil. Aus ersterem wurde Cardolsäure abgeschieden, welche die Zusammensetzung $C_{15}H_{28}O_7$ hat. Sie ist zweibasisch und bildet gut charakterisirte Salze. Aus dem in Wasser unlöslichen Theile wurde ein Körper von der Formel $C_{13}H_{24}O_5$ abgeschieden, die Cardsäure. Mit Bestimmtheit konnte diese Formel allerdings nicht festgestellt werden, da das Silbersalz der Säure sehr leicht zersetzlich ist. Wurde das Cardol mit Permanganat oxydirt, so entstand neben anderen Producten und der Cardsäure noch eine Cardensäure $C_{16}H_{30}O_7$, eine einbasische Säure, welche leicht Salze und Ester bildet. Es gelang den Verfassern auch, aus dem Cardol eine neue Base zu isoliren, doch konnte deren Formel noch nicht festgestellt werden. Bei der Behandlung des Cardols mit Schwefelsäure wurde Isopropylschwefelsäure und die Sulfosäure eines Körpers mit 23 Atomen C erhalten. Eine quantitative Bestimmung des letzteren war wegen der grossen Zersetzlichkeit desselben nicht möglich.

*Holigarna und ihre blasenziehenden Eigenschaften;* von D. Hooper [1]). Alle Holigarnaarten schwitzen bei trocknem Wetter einen schwarzen Saft aus und führen deshalb in Malabar den Namen „schwarzer Firnissbaum" im Gegensatz zu der als „gelber Firnissbaum" bezeichneten, das Gummigutt erzeugenden Garcinia. Dieser schwarze Firniss dient zum Anstrich und zum Schwarzzeichnen von Leinen und Baumwolle. Von verschiedenen Seiten ist auf die blasenziehenden Eigenschaften des Saftes von Holigarnaarten aufmerksam gemacht, so insbesondere des schwarzen Saftes von Holigarna longifolia Roxb., eines an den West Ghats der Präsidentschaft Madras von Canara bis zum Kap Comorin häufigen Baumes, von dessen schwarzem Safte behauptet wird,

1) Pharm. Journ. Transact. 1895 Nr. 1305, 1197.

dass er ähnlich wie der Saft des Giftsumachs auf einzelne Personen ganz besonders wirke. Es giebt sieben Species in Indien: H. arnottiana Hook. (in Vorderindien), H. ferruginea Marchand (Vorderindien, Travancore), H. longifolia Roxb. (Chittagony, Pegu), H. Helferi Hooker (Tenasserim), H. Grahamii Hook. (Vorderindien), H. Beddomei Hook. (Vorderindien) und H. albicans Hook. (Pegu, Martaban). Bourdillon sandte einige Exemplare der Früchte von Holigarna ferruginea zur Beurtheilung ein. Das Exsudat der Stämme hat blasenziehende Eigenschaften, es kann aber nur bei trockenem Wetter, etwa im März und April gewonnen werden. Die Frucht ist eine 7/8 Zoll lange und 1/2 Zoll dicke Steinfrucht, eiförmig oder elliptisch, schwarz, das breiige Pericarp wird darin, wenn es trocknet, gleichförmig schwarz, ist aber frisch grün und schleimig. Die Schale ist dünn und dunkelbraun und enthält ein Paar planconvexe, weissliche Cotyledonen mit dunklem Adernetz. Der Embryo liegt an der Spitze und die Radicula in der Nähe des Nabels. Das wasserlösliche Extract des Pericarps besteht aus Schleim mit etwas Gerbstoff und färbt sich mit Eisenchlorid grün. Das ätherische und alkoholische Extract des Pericarps enthält das blasenziehende Princip in Verbindung mit der schwarzen, den Firniss liefernden Harzsubstanz. Beide wurden nach Staedeler's Methode der Untersuchung der Fructus Anacardiae occidental. geschieden, d. h. es wurde von dem zerkleinerten Pericarp eine ätherische Tinctur bereitet und der Aether durch Abdampfen entfernt. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit frisch gefälltem Bleioxyd behandelt, der graue Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen und mit verdünntem Schwefelammon digerirt. Das Bleisulfid wurde abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche etwas ölige Substanz abschied, die als Anacardsäure sich erwies. Das Filtrat wurde bei niedriger Temperatur abgedampft und hinterliess einen gelblich-öligen Rückstand, welcher, selbst äusserst verdünnt, scharf und reizend schmeckt und, auf den Arm gerieben, ihn röthete. Es ist somit klar, dass die Frucht eine Substanz enthält, die, wenn nicht identisch mit Cardol, so doch ihm sehr verwandt ist. Die Samen haben, trocken, einen Geruch, der an den der Fructus Ceratoniae erinnert. Sie enthalten Gallussäure, 14,4 % Tannin, 8,5 % Fett und 3,7 % Mineralsubstanz. Ein Querschnitt derselben giebt beim Befeuchten mit Aetznatron auf den anastomosirenden Adern eine hellblaue Färbung und bietet unter dem Mikroskop ein prächtiges Bild. Der alkoholische Auszug von Samen und Pericarp färbt sich mit Aetzalkalien grün. Basiner fand 1881, dass das Oel des Pericarps von Semecarpus mit Pottasche eine grüne Färbung gab, und Lyon empfiehlt in seiner „Medical Jurisprudence for India" diese Reaction zur Entdeckung der Fructus Anacardiae in toxikologischer Beziehung. Es ist offenbar dieselbe Reaction, die wir auch bei Holigarna finden. Interessant ist es, dass die Eigenschaften der Holigarna denen der

verwandten Bäume ähneln, nämlich dem Semecarpus Anacardium L. und dem Anacardium occidentale L., nach neueren Untersuchungen auch Rhus toxicodendron und venenatum und unmöglich ist es nicht, dass Cardol auch in anderen Anacardiaceen vorkommt.

*Rhus Toxicodendron.* Das von Maisch dargestellte wirksame Princip dieser Droge, die Toxicodendronsäure, ist hauptsächlich in frischen Blättern vorhanden, und es werden diese auch von der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten vorgeschrieben. Nach H. M. Whelpley [1]) ist indessen sicher erwiesen, dass auch die getrockneten Blätter eine ziemliche Menge dieser Säure enthalten und daher zu schweren Intoxicationen Veranlassung geben können. Die vorgeschlagenen Gegengifte sind ebenso zahlreich als die Krankheiten, bei denen Rhus Toxicodendron von heilbringender Wirkung sein soll.

*Rhus Toxicodendron* und *Rhus venenata.* Bisher nahm man an, dass die Toxicodendron-Säure das wirksame Princip dieser beiden Pflanzen sei. Pfaff und Orr [2]) fanden indessen das Baryumsalz und die freie Säure absolut nicht giftig, vielmehr muss die bekannte Einwirkung auf die Haut einem nicht flüchtigen Oele zugeschrieben werden, welches in Alkohol löslich ist, mit Blei eine unlösliche Verbindung bildet und dem Cardol sehr ähnlich ist. Der gefährlichen Wirkung dieses Oeles kann man durch ausgiebige Waschungen der Haut mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung entgegentreten.

Die von Lloyd bei Verarbeitung des frischen Krautes von Rhus Toxicodendron beobachteten *Intoxicationserscheinungen* (s. Jahresber. 1894, 46) wurden von anderer Seite bestätigt [3]).

Der *Saft des Lackbaumes*, von verschiedenen Species der Gattung Rhus herrührend, wird durch Einschnitte in die Stammrinde gewonnen. Er dient in China und Japan zur Herstellung eines werthvollen Firnisses. Beim Ausfliessen ist der Saft hellgelb, nimmt jedoch an der Luft schnell eine dunkle Farbe an; er reagirt sauer. Der in Alkohol unlösliche Theil des frischen Saftes besteht nach Untersuchungen von Bertrand und Bourqelot [4]) aus Gummi und einer Diastase, die Verf. Laccase nennen. Der weitaus grösste, in Alkohol lösliche Theil des frischen Saftes besteht aus einem phenolartigen flüssigen Körper, Laccol, welcher durch das diastatische Ferment an der Luft schnell in den bekannten, widerstandsfähigen, schwarzen Lack umgewandelt wird. Beseitigt man aber aus dem frischen Safte die Laccase oder macht sie durch Sieden unwirksam, so findet die Lackbildung nicht statt, sondern es bildet sich an Stelle dessen ein klebriges, braunes Harz.

Ueber die Laccase und ihre oxydirende Wirkung berichtete weiterhin G Bertrand [5]). Die Existenz eines direct oxydirend

1) Bulletin of Pharm. 1894, 552. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1291, 818. 3) Apoth. Ztg. 1895, 97. 4) Comptes rendus 118, 1215—18. 5) Compt. rend. 1895, Febr. 5; Auszug in Apoth. Ztg. 1895, 320.

wirkenden diastatischen Ferments ist hiernach mit Sicherheit erwiesen. Eigenthümlich ist bei dem Oxydationsprocesse das Auftreten von $CO_2$. Besonders trat diese Erscheinung auf bei der Einwirkung der Laccase auf Gallussäure und Tannin. Es ist wahrscheinlich, dass die Laccase, welche in sehr verschiedenen Pflanzen nachgewiesen wurde, bei der Athmung der Pflanzen eine Rolle spielt.

Die *Laccase* hat auch Bertrand[1]) in einer grossen Menge anderer Pflanzen aufgefunden. So in der Mohr- und Runkelrübe und in den Georginenknollen, in Kartoffeln, Spargeln, Artischoken- und Betablättern, Aepfeln, Birnen, Quitten und Gardeniablüthen. Das Ferment zeigt sich ausserdem noch in verschiedenen Kryptogamen, z. B. Russula, Boletus, Lactarius u. a. Die Gegenwart des Fermentes in Boletus cyanescens giebt für die beim Abschneiden dieses Pilzes schnell eintretende Blaufärbung eine Erklärung. Dieser Pilz enthält eine farblose Substanz, die man durch Auskochen mit absolutem Alkohol erhalten kann; letztere hält sich beliebig lange Zeit unverändert, wird aber sofort blau, wenn man den Saft einer Laccase enthaltenden Pflanze hinzufügt. Es bewirkt demnach lediglich die Laccase unter Beihülfe des Luftsauerstoffes die Färbung der Pilze. Ebenso lässt sich die Grünfärbung des Boletus luridus und die Schwarzfärbung des Boletus nigricans erklären. Das wirksame Ferment ist dasselbe, nur ist der lösliche, isolirbare Stoff, welcher durch die Laccase gefärbt wird, hier ein anderer.

Der Referent der Apoth. Ztg. glaubt darauf aufmerksam machen zu müssen, dass Grüss (s. Apoth. Ztg. 1895, p. 630) die Guajakreaction als specifisches Reagens auf Diastase benutzt und diese in Pflanzentheilen mit dem Reagens nachweist. Die Verwendung der Guajaktinctur ist nach Schär (Apoth.-Ztg. 1894, p. 749) übrigens eine so vielseitige, dass unseres Erachtens nach der Nachweis eines bestimmten Fermentes in Pflanzentheilen damit eine missliche Sache ist.

### Apocynaceae.

*Acokanthera Schimperi.* Eine Arbeit von Fraser und Tillie[2]) betont die Identität des krytallinischen Glykosids aus dem Holze dieser Apocynee mit dem Ouabaïn von Arnauld und die Verschiedenheit beider von dem von Lewin in Acokanthera Deflersii aufgefundenen Glykoside (s. auch Jahresber. 1894, 46).

*Apocynum cannabinum.* Die von Glinsky (s. Jahresber. 1894, 47) gerühmte Wirkung der Wurzel bei Herzkrankheiten wurde von W. Th. Klopotowitsch[3]) bestätigt.

Auch Petteruti und Somma[4]) haben die Wurzel dieser Droge als Decoct 1—3 zu 150 und als Tinctur 1 : 10 bei Herz-

1) Compt. rend. T. 121, 166. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1309, 76. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 678. 4) Brit. Med. Journ. 1894, Epit. 47.

erkrankungen angewendet und sehr gute Resultate erhalten. Wahrscheinlich wirkt das Decoct infolge der Anwesenheit von Apocynein, die Tinctur infolge ihres Apocynin-Gehaltes.

*Carissa ovata.* Eine Varietät (C. stolonifera F. M. Bailey) dieser sehr seltenen Pflanze ist von T. L. Bancroft[1]) untersucht worden. Er erhielt aus derselben ein sehr bitteres krystallinisches Princip, welches wahrscheinlich ein Glykosid darstellt. Die Krystalle waren sehr leicht in Wasser, weniger in verdünntem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol löslich, unlöslich in Aether und Chloroform. Schwefelsäure färbt sie nicht, Ammoniakflüssigkeit gelb, Goldchlorid und Tannin geben schwache Niederschläge, Sublimat und Kalium-Quecksilberjodid reagiren nicht. Die Krystalle sind leicht zerfliesslich und nehmen, der Luft ausgesetzt, eine grüne Farbe an. Sie reduciren alkalische Kupferlösung. Bancroft hält eine Aehnlichkeit dieses Körpers mit Ouabaïn nicht für ausgeschlossen, zumal Carissa der Acokanthera sehr nahe steht und ein alkoholischer Rinden-Auszug auf Frösche als Herzgift wirkt. Die chemische Zusammensetzung dieser beiden Körper dürfte indessen weit von einander abweichen. Eine verwandte Art: C. xylopicron, wird auf Mauritius bei Erkrankungen der Harn-Organe verwendet und dürfte in Europa eines Versuches werth sein.

Eine botanische Untersuchung über die Gattung *Landolphia,* welcher die afrikanischen Gummibäume angehören, hat A. de Wevre[2]) veröffentlicht. Das in Frage stehende Genus scheint auf das rein tropische Afrika zwischen dem 16° nördlicher Breite und dem 30° südlicher Breite beschränkt zu sein. Man kennt bis jetzt 21 Species, von denen drei Landolphia Lecontei, L. tomentosa und L. Tholloni, von de Wevre neu aufgestellt sind.

*Plumiera acutifolia* Poir. ist ein in Indien allgemein bekannter Baum mit wohlriechenden weissen Blüthen. Aus allen Theilen des Baumes fliesst beim Einschneiden ein weisser Milchsaft, welcher nach Altheer drei Säuren enthält, wahrscheinlich ist aber nur eine Säure von der Formel $C_{10}H_{10}O_5$, vermuthlich die Oxymethyldioxyzimmtsäure vorhanden. Daneben finden sich Harze und Kautschuk. Die Wurzel gilt für giftig und wird gegen chronische Kolik der Pferde benutzt. Der bittere Geschmack der Rinde liess vermuthen, dass dieselbe andere Stoffe enthielt als den nicht bitteren Milchsaft. W. G. Boorsma[3]) konnte in der That das bittere Prinzip in Form von weissen, neutral reagierenden Krystallen erhalten. Der von ihm Plumierid genannte Körper wurde aus alter Rinde zu 5—6 % gewonnen. Aus junger Rinde ist die Ausbeute erheblich geringer. Das Plumierid ist stickstofffrei, erinnert in seinem Aussehen an Chinin und enthält ein

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1266, 253. 2) Annal. de la Soc. Scient. de Bruxelles 1895. 3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1895, Febr.

Molekül Krystallwasser. In kochendem Wasser ist es leicht löslich; Wasser von 28° hält noch etwa 11,5% in Lösung. Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es leicht, Essigäther und Amylalkohol schwieriger. Das Lösungsvermögen der letztgenannten beiden Mittel wird durch einen Wassergehalt erhöht. Die allgemeinen Reagentien, welche Alkaloide, Glykoside und Bitterstoffe niederschlagen, wirken auf Plumierid nicht ein. Durch starke Schwefelsäure entsteht eine stark gelb gefärbte Lösung, die nach 24 Stunden einen grünen Niederschlag absetzt, während das Filtrat violett oder blau violett ist. Kaliumdichromat und Natriummolybdat verursachen in der schwefelsauren Lösung grüne Streifen. Salpetersäure bewirkt farblose Lösung, die nach dem Verdampfen einen rothgelben Rückstand hinterlässt, welcher in Natronlauge mit orangerother Farbe löslich ist. Die wichtigste Reaction giebt Salzsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine farblose Auflösung, die schnell gelb und alsdann roth wird, während sich allmählich eine braune Trübung bildet, die nach 24 Stunden zu Boden gesunken ist; die überstehende Flüssigkeit ist dann schön violett. Kocht man einige Milligramme mit 1 bis 1,5 ccm 25%ig. Salzsäure, so wird die Farbe erst gelb, dann granatroth, endlich durch eine braune Abscheidung missfarbig. Wird nach fortgesetztem Kochen filtrirt, so erscheint das Filtrat dunkelroth, bei auffallendem Licht blau und erinnert in der Färbung an Lackmustinktur. Durch Verdünnung mit Wasser wird die Färbung purpurblau, durch Uebersättigen mit Natron oder Ammoniak orange, welche Farben durch Säuren wieder in die ursprüngliche übergeführt wird.

Diese Reaction kann noch mit einem halben Milligramm und einem halben Cubikcentimeter Salzsäure erhalten werden; nothwendig ist jedoch langsames Erhitzen.

Durch das Kochen mit Salzsäure findet eine Spaltung des Plumierids statt, die auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure, sowie in geringem Maasse auch bei fortgesetztem Kochen mit Wasser hervorgerufen wird. Die Spaltungsproducte scheinen saurer Natur zu sein; Glykose ist nicht unter denselben. Das Plumierid ist daher auch nicht zu den Glykosiden, sondern zu den Bitterstoffen zu rechnen. Die aus der Elementar-Analyse berechnete Formel ist $C_{30}H_{40}O_{18}.H_2O$. Der Milchsaft und die Wurzel sind nach physiologischen Versuchen als ganz oder doch ziemlich unschädlich anzusehen. Das von Peckolt und Geuther aus der Rinde von Pl. lancifolia dargestellte Glykosid Agoniadin ist nach seinen ganzen Eigenschaften mit dem Plumierid nicht identisch. Die physiologische Prüfung des Körpers steht noch aus. Plumiera drastica ist ein energisches Purgans.

*Scaevola Koenigii Vahl.* Die in Ostindien einheimische Pflanze hat abwechselnde, sitzende, ganzrandige, lederartige Blätter, die sich fettig anfühlen. Ihre Länge beträgt im Durchschnitt 30 cm, ihre Breite 10 cm. Der Hauptnerv ist stark entwickelt, rechts und links verlaufen parallel ziemlich viele Seitennerven. An der

Anheftungsstelle der Blätter an den Zweigen findet sich ein Büschel Haare. Die Inflorescenz ist trugdoldenartig. Die Blüthen sind weiss, etwas ins Gelb übergehend. Die Frucht ist eine weisse, fleischige Steinfrucht. Die Pflanze findet in Ostindien vielfach Verwendung als Heilmittel. Auf den Molukken braucht man die Wurzel als Antidot für Fischgift. In niederländisch Indien wird die Pflanze besonders als Mittel gegen die Beri-Beri-Krankheit sehr geschätzt. Das Decoctinfus schmeckt intensiv bitter, wirkt stark diuretisch und verlangsamt den Herzschlag. J. H. Hartmann[1]) fand in der Droge zwei glykosidische Substanzen. Die eine bildet mikroskopische Nadeln, verursacht Schäumen in Lösungen und ruft auf der Zunge ein scharfes prickelndes Gefühl hervor, ähnlich wie Aconitin. Die Substanz scheint saponinartig zu sein. Das andere Glykosid ist eine harzartige Masse.

Ans der Rinde der Strauchs von Scaevola Koenigii konnte W. G. Boorsma[2]) etwa 1,5 % eines gummiartigen, in Wasser leicht und mit scharf bitterem Geschmack löslichen Stoffes darstellen. Ob der Stoff als chemisch rein anzusehen ist, geht aus den Mittheilungen nicht hervor. In Schwefelsäure löst sich derselbe mit gelber Farbe, die schnell in rosenroth, und danach vom Rande her in violett übergeht. Mit Alkaloidreagentien, einschliesslich Tannin, entstehen keine Niederschläge. Nach den physiologischen Versuchen stellt der Stoff jedenfalls kein heftig wirkendes Gift dar.

*Strophanthus-Arten des Congo-Gebietes.* A. De Wèvre[3]) giebt zunächst eine Uebersicht der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen, welche von einer Reihe namhafter Autoren über Strophanthus-Samen zu Tage gefördert sind. Alsdann folgt die Beschreibung zweier neu aufgestellten Arten: Strophanthus sarmentosus var. major A. Dew. ist von Laurent zu Vanga im Congo-Gebiete gefunden worden und ist eine hohe Liane, welche oft eine Höhe von 10 m erreicht. Die grossen und schönen Blüthen sitzen an blattlosen Zweigen. Nur die sterilen Zweige tragen Blätter. Dieselben sind gross, gestielt, elliptisch, leicht zugespitzt und an der Basis abgerundet. Die Blüthen sind leicht an der trichterförmigen Gestalt und den lang ausgezogenen 5 Lappen zu erkennen. Die Früchte sind unbekannt. Die andere Pflanze ist von Demeuse zu Buano in einer Meereshöhe von 600 m gesammelt worden. Sie hat ebenfalls Lianen-Gestalt; Blätter und Blüthen sitzen auf demselben Zweige. Die Blätter sind gross, oval, zugespitzt, an der Basis abgerundet. Die Blüthen sind klein und stehen zu zwei bis vier am Grunde der Blätter. Die Frucht ist ebenfalls noch unbekannt. Der Verf. schlägt für diese Art den Namen Str. Demeusei A. Dew. vor.

---

1) Geneeskundig Tijdschrift voor Ned. Indie durch Rundschau 1895, 182. 2) Nederl. Tijdschr. voor Ph. 1895. Febr. 3) Journ. de Pharm. d'Anvers 1894, 424.

Bei Bereitung eines *völlig entfetteten Strophanthuspulvers,* welches wiederholt, nach immer feinerer Zerkleinerung, mit Petroleumäther behandelt wurde, machten Caesar und Loretz[1]) die Erfahrung, dass dieses völlig entfettete, staubtrockene, feine Pulver den dem Strophanthus-Samen charakteristischen Bittergeschmack völlig verloren hatte. Dabei ergab das Pulver aber eine gute Strophanthin-Reaktion und erwies sich auch von guter Wirksamkeit. Es scheint demnach, als ob dem Strophanthus-Samen durch völlige Entölung vermittelst Petroleumäther sein Bittergeschmack entzogen werden kann, ohne dass die Wirksamkeit des Mittels dadurch vermindert wird. Lediglich das fette Oel ist also bei dieser Droge als der Träger des Bittergeschmacks zu betrachten (?).

## Araceae.

Ueber den *Giftstoff in Arum maculatum* waren die Ansichten bisher noch getheilt, Spica und Biscaro behaupten, dass der giftige Stoff Saponin sei, während Greshoff die nach dem Genusse frischer Blätter von Arumarten auftretenden Anschwellungen der Zunge und des Schlundes auf die Anwesenheit spitziger Calciumoxalatnadeln zurückführt. Schneegans[2]) hat nach dem Kobert'schen Verfahren zur Saponindarstellung in den Knollen von Arum maculatum Saponin nachgewiessen. Dasselbe besteht wie bei allen bis jetzt näher untersuchten saponinhaltigen Pflanzen aus zwei Glykosiden, die sich nur durch wenige chemische Merkmale unterscheiden. — Nach Pereira wird auf der Insel Portland aus den Knollen von A. maculatum Stärke gewonnen, welche irrthümlicher Weise als Arrow-root bezeichnet wird und zur Bereitung von Speisen dienen soll. Viel verbreiteter ist jedoch die Anwendung der Knollen von A. esculentum, welche neben dem Brodbaum (Artocarpus incisa) das wichtigste Nahrungsmittel der Polynesier bildet. Die Pflanze, deren verschiedene Arten in Taiti vorkommen, gedeiht am besten in Schlamm und in Sümpfen; ihre Bebauung ist daher sehr ungesund. Die Einwohner geniessen die Knollen nur, nachdem sie dieselben in Oefen, welche mittels glühender Steine erhitzt werden, längere Zeit geröstet haben. Für den Fall, dass die Stärke von Arum maculatum auf den europäischen Markt kommen sollte, wäre es erforderlich, dieselbe durch sorgfältiges Auswaschen und Trocknen oder Rösten in eisernen Pfannen geniessbar zu machen. Die von Bird in Arumknollen aufgefundene leicht flüchtige Base konnte Verf. nicht nachweisen.

1) Handelsber. 1895. Sept. 2) Journ. d. Pharm. von Els.-Lothr. 1895, 529.

**Aristolochiaceae.**

Die *Bestandtheile der Wurzel von Aristolochia argentina* sind nach O. Hesse[1]): Stärkemehl in erheblichen Mengen, Harz (in grösseren Mengen, nicht weiter untersucht), hochsiedendes ätherisches Oel (ebenfalls nicht weiter untersucht), Palmitylphytosterin $C_{42}H_{74}O_2$, Aristolin $C_{15}H_{28}O_3$, Aristin- und Aristidinsäure $C_{18}H_{13}NO_7$, Aristolsäure $C_{15}H_{11}NO_7$ oder $C_{15}H_{13}NO_7$ und das Alkaloid *Aristolochin*. Man wird wohl annehmen können, dass sich diese Körper mehr oder weniger noch in anderen Arten Aristolochia vorfinden, und hat Verf. dieses bezüglich des Aristolochins und der Aristinsäure schon früher für A. indica als sehr wahrscheinlich bezeichnet. Dagegen enthält die Wurzel von A. longa weder Aristolochin noch andere Alkaloide noch Aristin-, Aristidin- und Aristolsäure. Verf. giebt eine eingehende Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen. Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass das Aristolochin und die Aristin-, Aristidin- und Aristolsäure durchgehends mit conc. Schwefelsäure dunkelgrüne Lösungen geben und dadurch nicht nur ihre chemische Beziehung zu einander erkennen lassen, sondern auch zu der Aristolochiasäure (Aristolochin) von Pohl, welche Substanz das gleiche Verhalten zeigt. Nimmt man für die Aristolochiasäure anstatt der Formel $C_{32}H_{22}NO_{13}$, welche Pohl ohne jede Controle dafür aufstellte, die Formel $C_{17}H_{11}NO_7$, zu welcher die von Pohl erhaltenen Werthe mindestens recht gut passen, so würde sich folgende Aneinanderreihung ergeben: Aristinsäure $C_{18}H_{13}NO_7$, Aristolochiasäure $C_{17}H_{11}NO_7$, Aristidinsäure $C_{17}H_{10}(CH_3)NO_7$. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Clematitin von Walz und das Aristolochin oder Serpentarin von Chevallier nichts als unreine Aristolochiasäure waren, dagegen dürfte das krystallisirte Aristolochiagelb von Frickhinger, welches bernsteingelbe Prismen bildete, verschieden davon sein wie auch von den obigen Säuren, da dieselben intensiver gelb gefärbt sind als der Bezeichnung bernsteingelb entspricht.

**Asclepiadaceae.**

Beiträge zur *Kenntniss der Asclepiadaceen* lieferte J. M. Ricardon[2]). Die Asclepiadaceen umfassen ungefähr 1400 Species in 190 Gattungen und in 6 Tribus; die Mehrzahl ist in den äquatorialen Strichen zu Hause, die äussersten Grenzen ihres Vorkommens sind durch den 59.° nördl. Breite und 32.° südl. Breite gegeben. Nützliche Producte liefert Asclepias Curassavica L., namentlich auf den Antillen als Emeticum und Purgativum und auch als Wurmmittel verwendet. A. tuberosa L. ist in den Ver. Staaten ein wichtiges Katarrhmittel, wird aber auch als Purgativ und Antisyphiliticum verwendet. A. Syriaca L. ist in

1) Arch. d. Pharm. 1895, 684. 2) 4 Tafeln. Thèse Paris 1893 durch Beihefte zum bot. Centralblatt 1895, 122.

den Ver. Staaten ein wichtiges Katarrhmittel, wird aber auch als Purgativ und Antisyphiliticum verwandt. A. Syriaca L. ist in Nordamerika verwildert. Ihr Saft ist scharf, milchig und, in grösserer Menge genossen, giftig; in kleinen Gaben wirkt er purgativ. Die Wurzel verwendet man bei Asthma, Bronchialkatarrh etc. und auch bei Skropheln. Die Seide der Samen wird zuweilen zu Zeugen verarbeitet. A. incarnata L. wirkt emetisch und wird gegen chronische Affectionen des Magens verwendet. A. prolifera Rottler aus Ostindien soll gegen Tollwuth wirksam sein. A. Contrayerva aus Brasilien lieferte Jalape, bis man dieselbe von Ipomoea Jalapa Cox. gewann. A. verticillata gilt in dem Süden der Vereinigten Staaten als Gegengift gegen Schlangenbiss und Stiche giftiger Insekten. — Gomphoricarpus liefert in seiner Species crispus, vom Cap, adstringirend und diuretisch wirkende Wurzeln, in fructicosus, aus Syrien, eine Verfälschung der Sennesblätter, in der Wurzel von pedunculatus einen Purgierstoff, welcher wohl nur in seiner Heimath Abyssinien gilt. — Kanahia laniflora liefert in seinem Milchsaft ein Mittel gegen Krätze. — Calotropis procera von Indien, Persien, Palästina, Arabien, Egypten, Abyssinien bis zum Sudan und in die Sahara verbreitet, giebt in der Wurzelrinde tonische, diaphoretische und bei grösseren Quantitäten vomitive Erfolge. Die Hülle der Samen ist zu Gespinnsten verwendbar: der Stich eines Insektes lässt eine süssliche Substanz aus der Pflanze heraustreten, nach Art der Manna, welcher unter verschiedenen Bezeichnungen bekannt ist. Besser zu Geweben eignen sich die Fasern von C. gigantea. Ihren Saft geniessen viele Thiere, äusserlich verwendet man ihn gegen Hautkrankheiten und Elephantiasis. Die Mudar-Rinde stammt von beiden Arten ab, frisch soll sie an Ort und Stelle mit Erfolg gegen Lepra und andere Hautaffectionen gebraucht werden, trocken bildet sie seit langer Zeit oder theilweise seit dem Alterthum einen Bestandtheil des Arzneischatzes als tonisches und diaphoretisches Mittel; gegen Syphilis und Hautkrankheiten ist sie in Anwendung, doch bringt sie bei grossen Gaben leicht Erbrechen als Nebenwirkung hervor; auch gegen Durchfall wird sie empfohlen. — Von Cynanchum Vincetoxicum ist das Rhizom in der Therapie verwendet. Früher galt es als Heilmittel gegen Schlangenbiss; jetzt ist der Gebrauch nur noch gering und beschränkt sich auf vomitive und diuretische Eigenschaften. Die weiter angeführten Arten haben weniger Interesse.

*Gymnema silvestre* kommt in beiden Indien, Dekkan, der Koromandelküste, Ceylon und verstreut auf dem afrikanischen Kontinente vor. Dieselbe enthält in fast allen Theilen, besonders aber in den Blättern, einen Stoff, welcher die Eigenschaft besitzt, die Empfindung des Menschen für den süssen Geschmack zeitweilig aufzuheben und den Geschmack des Bittern stark zu vermindern. Hooper nannte diesen Stoff Gymnemasäure, und

neuerdings hat Hopf[1]) die angegebenen Wirkungen derselben eingehender untersucht. Derselbe fand, dass man die Säure am besten in Form einer 5 %igen Lösung zum Ausspülen des Mundes benutzt oder auch in Form von Peccoblüthen oder Orangeblüthen, welche mit 2,5 resp. 1,5 % derselben imprägnirt wurden. Letztere bringt man in sehr kleinen Mengen in die Wangen, wodurch die Gymnemasäure sich dem Speichel mittheilt. Nach so geschehener Vorbereitung verlieren widerwärtige Medicamente, wie Natr. salicylic., Chinin, Extr. hydrast. fluid. u. a. m. vollständig oder zum grossen Theil ihren unangenehmen Geschmack. Die Gymnemasäure hat vor anderen Corrigentien den Vortheil, dass die Patienten derselben nicht überdrüssig werden. — C. Busch bestreitet die Wirkung derselben gegen bitteren Geschmack.

## Aurantiaceae.

Zur *Unterscheidung von Cort. Aurantii fructus und Cort. Citri fructus* ist von dem Engländer Clayton empfohlen worden, die Schalen mit concentrirter Salzsäure zu betupfen. Pomeranzenschalen sollen dabei dunkelgrün werden, Citronenschalen hingegen unverändert bleiben oder eine schwach bräunliche Färbung zeigen [2]).

Ueber die *Citronenernte auf Sizilien* giebt ein Bericht von Elfort[3]) an, dass die Haupternte im October stattfindet, und dass man alle kleinen Früchte, die weniger als drei Zoll im Umfange haben, für den November sitzen lässt. Die erste Ernte gilt für die werthvollste und wird um 30 % höher als die übrigen bezahlt. Die Citronen von der Novemberernte sind etwas heller, jedoch keineswegs von geringerer Qualität; sie gehen meist nach Nordamerika und Russland. Die kleineren Früchte dieser Collection werden zur Gewinnung von Saft und ätherischem Oel benutzt und gelten als dazu besonders geeignet, weil sie 50 % Saft mehr als Citronen anderer Monate liefern. Von der Ernte im Januar und Februar ist nur wenig zum Export geeignet. Sehr haltbar ist die Maiernte, die man durch besondere Bewässerungsvorrichtungen aus Septemberblüthen erzielt. Juni und Juli produciren die sog. Bastardi, die nach London, Liverpool und anderen englischen Häfen gehen; geringer und kleiner ist die Ernte im August und September. Auf einer Plantage von mittlerer Grösse, die etwa 110000 Früchte im Jahre liefert, stellt sich die Zahl der gesammelten Früchte in den einzelnen Monaten folgendermaassen: October 15000, November 30000, December 25000, Januar 20000, Februar 10000, März 1000, April bis September 9000.

---

1) Ther. Monatsh. 1895, 5; Pharm. Ztg. 1895, 356. 2) Pharm. Ztg. 1895. 3) Pharm. Journ. Transact. 1895, 11.

### Balanophoraceae.

Im Verfolge seiner Studien über *brasilianische Nutz- und Heilpflanzen* betrachtet Th. Peckolt[1]) die den Balanophoraceen angehörigen Gewächse. Die botanisch höchst merkwürdige Familie, deren Angehörige auf Wurzeln von Bäumen, namentlich im Urwalde als Schmarotzer wachsen, hat nur geringe Bedeutung für die Materia medica, doch wird Lophophytum mirabile Schott und Endl. in Rio de Janeiro von den Quacksalbern bei Icterus und Epilepsie benutzt, und der frische Blüthenboden und die Knollen von Langsdorffia hypogaea Mart. dienen als Aphrodisiacum. — Ausserdem bespricht Verf. *Lathrophytum Peckolti*, *Scybalium fungiforme* und *Helosis guyanensis* Rich. form. *brasiliensis* Eichl.

### Bignoniaceae.

*Jacaranda acutifolia* H. und B. Die Paraviscofrüchte werden nach Engler und Prantl in Peru gegen Syphilis gerühmt. Nach brieflichen Mittheilungen, die E. Merck[2]) zugegangen sind, gebrauchen die Eingeborenen Perus den warm bereiteten wässerigen Auszug der Früchte äusserlich als Heilmittel gegen Bubonen. Der wirksame Bestandtheil der Droge scheint ein eisengrünender Gerbstoff zu sein, welcher sich auch in den Blättern findet, deren Absud ebenfalls adstringirende Eigenschaften zugeschrieben werden.

### Borragineae.

*Anchusa tinctoria.* Zur Zeit kommt, wie Gehe & Co.[3]) mittheilen, viel *Alcannaextract* in den Handel, das nicht aus der Wurzel bereitet ist, sondern mit Beihülfe von Theerfarbstoffen hergestellt wird; es giebt daher auch nicht die charakteristische Blaufärbung mit verdünnten Alkalien.

### Bromeliaceae.

Theodor Peckolt[4]) macht die folgenden Mittheilungen über *brasilianische Nutz- und Heilpflanzen aus der Familie der Bromeliaceen.* Bromelia fastuosa Lindl. ist eine grosse schöne Pflanze mit breiten, bis einen Meter langen, stark gestachelten, mit einer schwachen Stachelspitze endenden Blättern. In den grossen, eine Rosette bildenden Wurzelblättern ist in den Blattwinkeln stets Wasser vorhanden, welches von Reisenden bei Wassermangel getrunken wird. Ausserdem liefert diese Pflanze vorzügliche Faserstoffe. Derartige Faserpflanzen sind auch Bromelia lagopus Mez., ebenfalls in den Nordstaaten einheimisch, B. Binoti E. Morr., in den tropischen Küstenstaaten, B. Pinguin L.,

1) Pharm. Rundsch. 1895, 33.
2) Ber. von E. Merck. 1895, Jan.
3) Handelsber. 1895, April.
4) Pharm. Rundsch. New-York 1895, 237.

angeblich von den Antillen eingewandert und in den Nordstaaten verwildert, in Brasilien nicht mit essbaren, sondern mit sehr sauren und herben Früchten, deren Saft vom Volke als Wurmmittel benutzt wird, und B. laciniosa Mart., deren Verbreitungsbezirk vom Staate Rio de Grande do Norte südlich und westlich bis zur Argentinischen Republik geht. Aus anderen Gattungen dienen als Faserpflanzen Nidularium bracteatum Mez. und N. Wavreanum Mez., beides epiphytische Pflanzen, ferner die sehr schöne Neoglaziovia variegata Mez., die hauptsächlich zu Hängematten benutzt wird, die als Zierpflanze sehr gesuchte Vriesea regina Beer., deren getrocknete Blätter zum Binden dienen, u. s. w. Auch die Blätter einer Varietät der zahmen Ananas, A. sativus var. bracteatus, in der heissen Zone der Nordstaaten, dienen zur Bereitung einer starken, besonders zu Netzen verwendeten Faser. Ananas sativus Schult. ist in Brasilien einheimisch und wird an lichten Stellen des Urwaldes der Tropenstaaten gefunden. Die wilde Ananas wird selbst von den Indianern nicht genossen. Während die cultivirte Pflanze nur einen kurzen, oft kaum bemerkbaren Stengel besitzt, hat die wilde einen 12—20 cm hohen Blüthenschaft, welcher dünn mit langen, schmalen stacheligen Blättern besetzt ist. Der Blüthenstand hat eine eiförmig runde Gestalt, die Blüthen sind purpur- und rosaroth. Der Laubschopf ist sehr klein, kurzblätterig; die Beeren der Sammelfrucht sind nicht so gedrängt und angeschwollen wie bei der cultivirten Frucht, von länglich ovaler Form, 180—300 g schwer und aussen glänzend roth. Das saftige Fruchtfleisch weissgrünlich, von beissend saurem Geschmack. Peckolt hat in den Früchten der wilden Ananas durch Ausschütteln des gereinigten Saftes mit Aether geruchlose, stark bitter schmeckende Krystalle, die in Aether, Alkohol und Wasser sich lösen, erhalten, die er Bromelin genannt hat; ihre wässerige Lösung reagirt neutral, giebt aber Niederschläge mit den meisten Alkaloidreagentien. In der Fruchtschale hat er auch einen scharfen Stoff angetroffen, im Safte auch einen mannitähnlichen Süssstoff. Der aufregend und ätzend wirkende Saft dient beim Volke theelöffelweise als Emmenagogum, in grösseren Mengen auch als Abortivmittel, tropfenweise bei Kindern als Wurmmittel. Der Genuss der Früchte verursacht Brechdurchfall und blutige Diarrhöen. In den Tropenländern werden zwei Varietäten, Abacaxi und Ananas, cultivirt. Die Früchte der Abacaxi haben stets pyramidale Form mit sehr breiter Basis, die der Ananas sind mehr oder weniger eiförmig, länglich rund oder walzenförmig. Von der Abacaxi kultivirt man folgende Spielarten: branco, vermelho, roxo und verde, von der Ananas: branco, amarello, verde, liso, maçãa, pellado und vermelho. Von allen Ananasvarietäten hat die letztere die grössten und wohlschmeckendsten Früchte. Der Saft der schon ausgewachsenen, doch noch grünen Frucht wird als energisches Diureticum und als Wurmmittel vom Volke benutzt. Die Benutzung des delikaten Fruchtfleisches ist hinreichend bekannt.

Bei vielen Indianerstämmen wird aus dem Safte mit Zusatz von gekautem Mais oder Mandiocca ein berauschendes Getränk bereitet. Die Blätter geben eine vorzügliche Faser. Die Faser ist weiss seidenglänzend, sehr fest und dauerhaft. Chittenden will im reifen Ananas eiweiss-verdauende Fermente und ein nach Art des Lab die Milch coagulirendes Ferment entdeckt haben. Einige von Cantagallo ausgeführte Analysen ergaben folgende Werthe:

| In 1000 g frischen Fruchtfleisches wurden gefunden: | Abacaxi g | Ananas vermelho g | Ananas branco g | Ananas bravo Wilde Ananas |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | 908,800 | 905,300 | 899,620 | 749,980 |
| Fett | 0,110 | 0,010 | 0,060 | 0,952 |
| Weichharz | 1,090 | 0,090 | 5,810 | — |
| Harzsäure geschmacklos | — | — | — | 1,656 |
| Harzsäure toxisch wirkend | — | — | — | 0,285 |
| Bitterstoff, amorpher, | — | — | — | 4,000 |
| Beissstoff | — | — | — | 2,095 |
| Ananaszucker | — | — | — | 4,571 |
| Glykose | 66,000 | 63,410 | 58,330 | 4,495 |
| Proteïnstoffe | 0,700 | 0,170 | 3,690 | 1,615 |
| Freie Säure (Citronensäure) | 1,000 | 2,910 | 5,200 | 8,666 |
| Weinsteinsäure u. Extractivstoffe etc. | 12,100 | 11,730 | 25,000 | 16,362 |
| Asche | 2,085 | 3,800 | 0,370 | 5,715 |

Ananas sativus var. muricatus liefert einen diuretisch wirkenden Saft. Aechmea tinctoria Mez wächst auf den Felsen der Granitgebirge. Die zahlreichen Wurzelfasern, mit welchen sich die Pflanze an den Felsen festhält, werden mit Alaun ausgekocht; der Absud färbt baumwollene und wollene Zeuge lebhaft gelb. Tillandsea usneoides L. ist eine epiphytische Pflanze, die häufig auf Fruchtbäumen angetroffen wird. Sie hängt in untereinander verschlungenen, feinen, bindfadenähnlichen, scheinbar blattlosen, oft bis 3 m langen, graubräunlichen Stengeln guirlandenartig von den Aesten der Bäume herunter. Blätter und Blüthen sind nur in der Nähe sichtbar. Von den Aerzten wird die Pflanze nie benutzt, vom Volke zuweilen die Abkochung bei Unterleibsstockungen, zu Bädern und Umschlägen bei Drüsenaffektionen. Wichtig ist die industrielle Benutzung, sie bildet hier das beste und am häufigsten benutzte Polstermaterial. T. recurvata L. kommt nur im Urwald vor, auch diese Pflanze dient als Polstermaterial[1]).

*Pinapin* nennt man vergohrenen Ananassaft (der Name stammt von der Bezeichnung der Ananas als pine-apple). Der aus reifen Früchten frisch gepresste Saft wird der alkoholischen Gährung unterworfen und liefert dann eine klare, saure Flüssigkeit von dem

1) Pharm. Rundschau 1895, XIII. No. 10, 237.

Aroma und Geschmack der Ananas, die eiweissverdauende Kraft besitzen soll. Der Saft wird daher gegen Magenbeschwerden, besonders Hyperacidität und chronischen Magenkatarrh, so wie auch gegen locale katarrhalische Affektionen anderer Schleimhäute empfohlen. Bei Katarrh der Nase wird Pinapin mit der gleichen Menge Wassers vermischt als Spray benutzt[1]).

## Burseraceae.

Nachdem seit dem Alterthum bis vor einiger Zeit unter dem Namen *Opoponax* ein Gummiharz in arzneilicher Verwendung gestanden, dessen Herkunft man, wenn auch nicht mit Sicherheit, von Opoponax Chironium, einer Umbellifere, hergeleitet hatte, wird heute unter demselben Namen ein anderes Product zu Zwecken der Oelgewinnung aus Syrien bezogen. Das daraus dargestellte ätherische Oel findet in der Fabrication von Parfümerien seine Verwendung. Da nun nach den Literaturangaben das früher gebräuchliche Gummiharz einen unangenehmen, ja widerlichen Geruch besass, das heute verwendete dagegen angenehm riecht, ist man dazu gekommen, letzteres von einer anderen Stammpflanze herzuleiten; und man hat deshalb die Ansicht ausgesprochen, dass es von einer Burseracee, und zwar von Balsamodendron Kafal herstamme, ohne jedoch diese Ansicht zu begründen. A. Baur[2]) hat die in der Droge reichlich vorhandenen Pflanzenreste (Holz- und Rindenstücke, Sprosse, Blattreste) einer mikroskopischen Untersuchung unterzogen und dieselben mit aus Myrrhe ausgelesenen Rindenstücken, ferner mit den von Schweinfurth an Ort und Stelle gesammelten Theilen des Balsamstrauches (Balsamodendron gileadense) und mit Drogen aus dem Herbar von Barbey-Boissier verglichen. Die meiste Aehnlichkeit zeigte sich für das aus dem jetzigen Opoponax ausgelesene Material mit Balsamodendron Kafal Kunth, so dass dieses als Stammpflanze angesehen werden darf. — Die chemische Untersuchung des jetzigen Opoponaxgummiharzes ergab folgende Bestandtheile: Harz 19, ätherisches Oel 6,5, Gummi, Pflanzenreste etc. (Rückstand beim Erschöpfen mit Alkohol) 70, Feuchtigkeit und Verlust 4,5 %. Aus dem Harz wurden durch verschiedene Lösungsmittel nachstehende drei Stoffe dargestellt: 1. ein hellgelber Körper, löslich in Petroläther, $C_{32}H_{54}O_4$, $\alpha$-Panax-Resen genannt; 2. ein gelbbrauner Körper, $C_{33}H_{52}O_4$, $\beta$-Panax-Resen genannt, (in welche Gruppe diese beiden Körper einzurechnen sind, ist noch nicht bekannt); 3. ein brauner Körper, in verdünnten Alkalien löslich, $C_{34}H_{50}O_8$, Panax-Resinotannol genannt. Der Name sagt schon, dass dieser Körper zu den von Tschirch mit diesem Namen belegten Resinotannolen gehört. — Wird Opoponax mit gespanntem Dampf destillirt, so kann man

---

1) Rundsch. Prag. durch Pharm. Ztg. 1895, 670. 2) Arch. d. Pharm. 1895, 240.

aus der zurückbleibenden braunschwarzen Masse nach dem Trocknen durch Ausziehen mit Aether einen in prachtvoll weissen Nadeln krystallisirenden Körper von der Formel $C_{28}H_{48}O$ erhalten, der Chironol[1]) benannt worden ist. Das Chironol ist ein Alkohol, es schmilzt bei 176° (uncorr.) und sublimirt in äusserst feinen Nadeln. Mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung reducirt, resultirte ein krystallinischer Körper von der Formel $C_{28}H_{40}O$. Die Oxydation mit Permanganat führte zu einer sauer reagirenden Verbindung von der Formel $C_{28}H_{48}O_4$, die den Namen Chironolsäure[1]) erhielt. Versuche, das Chironol aus den isolirten Bestandtheilen der Rohdroge zu erhalten, schlugen fehl und kann somit nicht angegeben werden, aus welchem Antheil es entsteht. Dass es nicht vorgebildet, sondern ein Zersetzungsproduct der Destillation mit Wasserdampf ist, zeigt die Unmöglichkeit, dasselbe aus dem ursprünglichen Gummiharz durch Extraction zu erhalten. — Das ätherische Oel enthält neben leichter flüchtigen Antheilen dickflüssigere, die bei der Verseifung Oelalkohole (sog. Oleole), andererseits Fettsäuren (Buttersäure?) liefern. Eine zwischen 250 und 255° übergehende farb- und geruchlose Fraction besass die Formel $C_{56}H_{96}O$, was der verdoppelten Formel des Chironols minus ein Atom O gleichkommt, so dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass das Chironol ein Umwandlungsproduct dieses Oelantheils darstellt. — Ein im Opoponax enthaltener Bitterstoff konnte nicht rein erhalten werden; das Gummi wurde nicht weiter untersucht. — Mekkabalsam, ebenfalls ein Burseraceen-Secret, zeigte eine ähnliche Zusammensetzung wie der jetzige Opoponax.

*Balsamodendron gileadense.* Ueber *Mekka- oder Gilead-Balsam* berichtete von J. Ch. Sawer[2]). Der Aufsatz enthält zunächst eine Geschichte des Mekkabalsams und dann einige Angaben über die Gewinnung und Eigenschaften des Balsams. Hiernach soll der Balsam im südlichen Arabien aus Einschnitten der jüngeren Zweige, welche denselben im April beigebracht werden, ausfliessen und in untergesetzten irdenen Töpfen aufgefangen werden. Ein Baum giebt nicht mehr als 10—15 Drachmen Balsam in einem Jahre. Eine schlechtere Sorte wird durch Auskochen der Zweige mit Wasser gewonnen. Der echte Balsam ist zuerst trübe und weiss, von starkem angenehmen Geruche und bitterem, zusammenziehenden Geschmack. Nach einiger Zeit wird der Balsam dünnflüssig, grünlich schimmernd, dann goldgelb und schliesslich honigfarben. Lässt man einen Tropfen auf Wasser fallen, so sinkt er zuerst unter, kommt dann wieder an die Oberfläche und breitet

1) Auffallend ist es, dass für diese Körper Namen gewählt worden sind, die mit der Abstammung der jetzt als Opoponax in den Handel kommenden Droge in keiner Beziehung stehen, wohl aber mit der angenommenen Stammpflanze, Opoponax Chironium, der früher als Opoponax in den Handel gebrachten Droge. (Red. der Pharm. Centralh. 1895, 397).

2) The British and Colonial Druggist 1895 Vol. XXVIII, 210.

sich zu einer nebligen Haut aus, welche in Folge der schnellen Verdunstung des ätherischen Oeles bald verhärtet und herausgehoben werden kann. — Nach Guibourt's Beobachtungen wird der Balsam im Alter braun und dicklich und verliert in Folge der Verflüchtigung des ätherischen Oeles die Fähigkeit, nach dem Untersinken in Wasser wieder aufzutauchen und sich auszubreiten. Beim Reiben in der Hand verliert der Balsam das ätherische Oel und wird fest. Auf Papier bringt er keinen Fettfleck hervor, mit gebrannter Magnesia lässt er sich nicht solidificieren. 5 g Balsam geben mit 30 g 90 %ig. Alkohol eine milchige Flüssigkeit, welche nach 8—10 Tagen unter Abscheidung einer schleimigen Masse durchscheinend wird.

## Cacteae.

Beiträge zur *Kenntniss der Morphologie und Biologie der Cacteen* veröffentlichte W. Fr. Ganong[1]). Die vorliegende Arbeit enthält die Resultate von Forschungen, welche unternommen wurden, um die Morphologie und die Homologien der vegetativen Theile der Familie der Cacteen festzustellen.

*Anhalonium-Arten.* Ueber *Pellote, ein Beitrag zur pharmakologischen Kenntniss der Cacteen;* von A. Heffter[2]). Unter Pellote (gespr. Peyote) ist bei den Eingeborenen Nordmexikos eine Cactus-Art bekannt, welche sowohl als Berauschungsmittel, wie auch als Heilmittel angewendet wird. Von den Südamerikanern wird die Pellote in ähnlicher Weise wie das Cocablatt bei körperlichen Anstrengungen benutzt. Die Droge wird ferner äusserlich zu Kataplasmen bei allen möglichen schmerzhaften Affectionen gebraucht. Infuse der Pellote werden innerlich gegen Fieber angewendet. Auch soll sie häufig als Abortivmittel sowie bei Liebestränken Verwendung finden. Die Pflanze soll nach einer Mittheilung von Tischer längs der Frontera, d. h. der mexikanisch-amerikanischen Grenze, längs des Rio bravo del Norte vorkommen. Das Sammeln der Pellote macht ziemliche Schwierigkeit, da sie nur wenig über dem Erdboden hervorragt und selbst für geübte Augen schwer zu finden ist. Als Stammpflanze der Pellote ist nach den Untersuchungen des Verf. Anhalonium Lewinii anzusehen, welche eine Varietät der nicht giftigen Anhalonium Williamsi darstellt. Ausser diesen beiden Cacteen standen dem Verf. noch A. fissuratum und A. prismaticum zur Verfügung. A. fissuratum kommt vor am Pecos- und San Pedro-Fluss, ferner auf den Felsen des canon des Rio grande und in der Sierra Madre. Die Pflanze trägt an ihrem mehr flachgedrückten oberen Theil eine Anzahl von dachziegelartig gelagerten Hervorragungen, deren Oberflächen in mannigfacher Weise eingekerbt erscheinen. Diese Warzen waren von hellgraugrüner Farbe, während der untere Theil der Pflanze gelbgrau gefärbt war. Es giebt Pflanzen, welche

1) Flora 1894, Ergänzungsband S. 49. 2) Archiv für experimentale Pathologie und Pharmakologie 1894, XXXIV. 65.

bis zu 2 Pfd. (engl.) schwer sind. Die aus dem oberen Theil der getrockneten Pflanze stammenden Scheiben hatten 7—9 cm Durchmesser und waren zum Theil auf ein Strohseil gereiht. Der Geschmack, welcher sich erst beim Kauen bemerklich macht, ist süsslich-fade und nicht im geringsten bitter. Es gelang dem Verf. nach einer besonderen Methode ein Alkaloid zu isoliren, welchem er den Namen Anhalin gab. Dasselbe bildet weisse undurchsichtige, zugespitzte Prismen von ungefähr 2 mm Länge in sternförmiger Gruppirung. Schmelzpunct 115° C. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering, besser löst es sich in heissem, sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aether und Petroleumäther. In conc. Schwefelsäure löst es sich farblos, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure tritt Grünfärbung auf; beim Erwärmen mit wenig Salpetersäure löst es sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Kalilauge in ein schönes, längere Zeit bleibendes Orangeroth übergeht. Das Anhalin, von dem mehrere gut krystallisirende Salze (Sulfat, Chlorhydrat, Oxalat) dargestellt wurden, besitzt die Formel $C_{10}H_{17}NO$. Ausbeute: 0,02 % Sulfat. Beim Frosch ruft das Anhalin ohne irgend welche vorherige Erregung eine Lähmung des Centralnervensystems hervor, die auf das Gehirn beschränkt bleibt. — Anhalonium prismaticum (Lem.) hat dieselben Standorte wie die vorige Art und erreicht einen Durchmesser von 5 und eine Länge von 7 cm. Die dreikantigen, spitz auslaufenden Warzen sind im Gegensatz zu denen bei Anhalonium fissuratum ganz glatt. Die Pflanze ist wenig safthaltig. Der Geschmack ist schwach süsslich, nur die Warzen schmecken ganz unbedeutend bitter. Wahrscheinlich enthält auch diese Art ein Alkaloid. — Anhalonium Williamsi ist der eigentliche die Pellote repräsentirende Cactus. Es ist auf dem Hochplateau von Mexiko ziemlich häufig. Der graugrüne Körper ist keulenförmig. Die Warzen fehlen hier, dagegen bemerkt man sanft gerundete Rippen, deren Areolen mit wolligen Haaren besetzt sind. Durchmesser 1,5—6 cm, Länge 4—9 cm, Gewicht 6,5—120 g. Die Pflanze ist sehr wasserreich. Der beim Zerschneiden ausfliessende Saft schmeckt intensiv bitter. Die frische Droge enthielt 0,74 Alkaloid, das Pellotin $C_{13}H_{21}NO_3$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen fast wasserhellen Tafeln, die sich über einander lagern und dadurch würfelähnliche Aggregate bilden. Das Pellotin ist löslich in Petroleumäther, Aether, Aceton, Chloroform und auch bei längerem Kochen in heissem Wasser. Der Geschmack ist intensiv und nachhaltend bitter. Es schmilzt bei 110° C. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe; bei Zusatz eines kleinen Tropfens Salpetersäure tritt intensive Permanganatfärbung auf. Dosen von 0,02 tödten Frösche unter tetanusähnlichen Erscheinungen, 0,05 bewirkten bei Menschen starke Müdigkeit und Verminderung der Pulsfrequenz. — Anhalonium Lewinii ist der vorigen Art so ähnlich, dass sie von manchen Cacteenkennern nur als Varietät derselben angesehen wird. In der That ist nur die Anzahl der Rippen verschieden.

Aus dieser Pflanze isolirte Verf. drei Alkaloide. Das erste war krystallinisch und bewirkte bei Fröschen ohne vorherige Erregung eine Lähmung gewisser Theile des Centralnervensystems. Das zweite war ebenfalls krystallinisch und verursachte bei Fröschen eine centrale Lähmung, zu der sich bei grösseren Dosen noch eine curarinartige Wirkung auf die intramuskulären Nervenendigungen gesellte. In der Mutterlauge war ein drittes Alkaloid enthalten, da dieselbe mit Alkaloidreagentien Fällungen gab und sich in Dosen von 0,05 g stark giftig erwies.

Ueber *Anhalonium Lewinii* und andere Cacteen berichtete auch L. Lewin[1]). Die Thatsache, das es eine Cactusart giebt, welche schwere Vergiftungssymptome zu erzeugen im Stande ist, beobachtete Verfasser schon vor mehreren Jahren, und konnte derselbe auch in kleiner Menge das Alkaloid Anhalonin gewinnen. Aus dieser Anhalonium-Species, welche in Mexico als narkotisches Genussmittel gebraucht wird, ist nunmehr das Anhalonin in grösserer Menge dargestellt worden. Das Anhalonin $C_{12}H_{15}NO_3$ bildet kleine prismatische Kryställchen, ist in Wasser mit alkalischer Reaction löslich, auch in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol leicht löslich. Das salzsaure Anhalonin $C_{12}H_{15}NO_3.HCl$ krystallisirt in langen sechsseitigen Prismen, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Beim Kaninchen erzeugte schon 0,01 g starker Tetanus, und 0,06—0,1 g sind pro Kilo Gewicht tödtlich. Auch aus Anhalonium Jourdanianum und Anh. Williamsi wurde ein Alkaloid erhalten von gleicher pharmakologischer Wirkung. Zur weiteren Untersuchung reichte die geringe Menge nicht hin. — Salpetersäurehaltige Schwefelsäure giebt, als charakteristische Reaktion, mit Anhalonin eine tief violettrothe, bald in Braun übergehende Farbe. Auch diese verschwindet nach einiger Zeit und macht endlich einer Farblosigkeit Platz.

In einer weiteren Mittheilung wiederholt L. Lewin[2]) das bereits über die *giftigen Anhalonium-Arten* bekannte und bemerkt, dass zwischen A. Lewinii und A. Williamsi grössere Unterschiede vorhanden sind. Die Form der Körper ist gänzlich von einander verschieden, die Anzahl der Rippen und der ganze Habitus von A. Lewinii ist anders wie bei A. Williamsi. Auch ist das Haarkissen bei A. Williamsi viel schwächer entwickelt und sind die Haare seidiger und länger als bei A. Lewinii. Die aus Samen von A. Lewinii gezogenen Exemplare zeigen diese Unterschiede noch viel deutlicher. Ausserdem sind wesentliche Unterschiede dieser beiden Cacteen vorhanden. Das aus A. Lewinii gewonnene Anhalonin hat eine andere Zusammensetzung als das Pellotin, welches Heffter aus A. Williamsi erhalten hat. Ausserdem finden sich in A. Lewinii noch andere Körper, die in A. Williamsi nicht vorhanden sind. — Weitere Untersuchungen von Cacteen haben

1) Arch. f. exp. Path. und Pharmak. 1894. 34. 374. 2) Ber. d. deutsch. Bot. Ges. 1894. 283.

ergeben, dass von Mammillaria-Arten (polythele, centricirrha var. pachythele, pulchra Haw. und arietina) nur M. uberiformis giftig ist. Frösche werden durch den Saft der Pflanze gelähmt. Ferner vermochte Verf. mit Rhipsalis conferta (einer Opuntiee) bei kaltblütigen Thieren Vergiftungen hervorzubringen. Der schleimige nur wenig in Wasser lösliche Pflanzensaft erzeugt Lähmung der willkürlichen Muskeln und schliesslich Herzstillstand.

Das *Alkaloid aus Anhalonium Lewinii* ist neuerdings von E. Merck[1]) in grösseren Mengen erhalten worden. Die Droge enthält krystallisirendes und amorphes Alkaloid in Mengenverhältnissen von 1 : 5. Die krystallisirende Base schmilzt, aus Aether umkrystallisirt, bei 85° C. Sie scheint ohne Zersetzung flüchtig zu sein, färbt sich leicht gelb und ist in Alkohol, Aether etc. löslich. Das salzsaure Salz $C_{12}H_{15}NO_3HCl$ krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schneeweissen Nadeln, die etwas bitter schmecken und in heissem Wasser, sowie in Alkohol löslich sind. Die amorphe Base zeigt gegen Lösungsmittel ein analoges Verhalten wie die krystallisirende. Das salzsaure Salz ist ebenfalls amorph, leicht löslich in kaltem Wasser, zieht Wasser an und wird dann harzig. Nach den letzten Versuchen von Lewin entsteht bei Fröschen auf subcutane Injection von 0,01—0,02 g erhöhte Reflexerregbarkeit. Dieser Zustand kann sogar in reflectorischen Tetanus übergehen, der an Stärke dem typischen Strychnintetanus nicht nachsteht. Auch Tauben und Kaninchen zeigen bei Anhaloninvergiftung Tetanus-Symptome. Das amorphe Anhaloninhydrochlorid wirkt, der Art nach, dem krystallinischen vollständig gleich, in der Stärke der Wirkung ist es dem letzteren aber überlegen. Mit dem Fluidextracte der Droge sind klinische Versuche bei Angina pectoris, asthmatischer Dyspnoë und Pneumothorax mit positivem Erfolg angestellt worden.

Ueber *giftige Cacteen*, welche man vor den Forschungen von Lewin noch unter die harmlosen Pflanzen rechnete, theilt K. Schumann[2]) mit, dass der unter dem Namen „Königin der Nacht" wohl allgemein bekannte Cereus grandiflorus Mill. recht bedenkliche Erscheinungen zu Wege bringen kann. Wird der Saft auf die Haut gebracht, so entstehen nach Descourtilz Jucken, Röthung derselben und Pusteln. In den Mund geführt erzeugt der Saft Brennen und Uebelkeit, in grösserer Menge heftiges Erbrechen und schmerzhafte Dysenterie. Nicht minder gefährlich soll eine mangelhaft bekannte Cactee sein, die von De Candolle als Peireskia lychnidiflora beschrieben wurde. — Aus Samen von Pflanzentheilen, welche Lewin aus Mexiko unter dem Namen Muscale buttons bezog, wurde die von Hennings als Anhalonium Lewinii bezeichnete Pflanze herangezogen, aus welcher Lewin (s. oben) das Anhalonin dargestellt hat. Als

1) Ber. von E. Merck, 1895. Jan. 2) Ber. der pharm. Ges. 1895, 103.

Berauschungsmittel führen die Muscale buttons im Ursprungslande den Namen Peyotl oder Pellote. Grössere Mengen solcher Pellote sind von Heffter untersucht worden, wobei sich ergab, dass der daraus dargestellte Körper eine andere physiologische Wirkung als das Anhalonin äusserte; die morphologische Untersuchung führte aber auch zu dem Resultat, dass die in diesem Falle vorliegende Art nicht Anhalonium Lewinii war, sondern A. fissuratum und A. prismaticum. Als wahre Pellote würde nur Anhalonium Lewinii anzusehen sein, welches wahrscheinlich nur eine Varietät des früher schon bekannten Anhalonium Williamsi sei. Jedenfalls können beide nach Schumann's Dafürhalten morphologisch für zwei gesonderte, gut umschriebene Arten nicht angesehen werden. Lewin hält hingegen an der Artberechtigung dieser Pflanze fest und betont, dass neben gewissen äusseren Besonderheiten hauptsächlich die chemische Verschiedenheit ihrer wirksamen Bestandtheile in Betracht komme. Nach Schumann kommt morphologisch hauptsächlich der bei den Muscale buttons vorhandene Haarschopf in Betracht, welcher bei Anhalonium Williamsi fehlt und von Lewin als specifisch, von Schumann hingegen als vom Alter der Pflanze, von Zuchtbedingungen und anderen Einflüssen abhängig aufgefasst wird. Er führt zum Beweis an, dass ein nach seinem Gehalte an Anhalonin als richtiges A. Lewinii erkanntes Exemplar eine Form aufweist, welche eine ganz besonders spärliche Bekleidung zeigt, so spärlich, dass auch beim Eintrocknen nicht ein solcher Schopf, wie er an der Droge vorhanden ist, entstehen kann. Die Berippung der betr. Cacteen als Merkmal aufzustellen, hält Schumann als durchaus nicht verlässlich und den chemischen Unterschied der in beiden Pflanzen vorhandenen wirksamen Principien als einziges verlässliches Merkmal anzuerkennen, hält er vom botanischen Standpuncte nicht für zulässig. Namentlich sei die Constanz in der chemischen Constitution der Pflanzen nicht stets vorhanden, während doch die Beständigkeit eines Merkmals die erste Bedingung für seine Verwendung zur specifischen Sonderung von Formen sein müsse. Schumann ging dann noch weiter auf die Besonderheiten der Gattung Anhalonium und auf die Nothwendigkeit ihre Arten zu trennen, ein, da ein Theil derselben der Gruppe der Ichinocacteen, ein zweiter Theil derjenigen der Mamillariaceen zugetheilt werden müsse.

Auf weitere Mittheilungen von A. Heffter[1]) über *Pellote* und von L. Lewin[2]) über *Anhalonium Lewinii* sei an dieser Stelle noch hingewiesen.

Ueber *Cactus grandiflorus* und dessen Untersuchung, Bestandtheile und Wirkung s. Jahresber. 1894, 56.

### Caesalpiniaceae.

*Acacia*. Ueber das *Herkommen des Senegalgummis* wusste

1) Pharm. Ztg. 1895, 234. 2) ebenda 343.

man bisher nur, dass es von mehreren Akazien stammt, von denen man Acacia Verek und Acacia Adansoni näher kannte. Nach dem Werke von Bérenger-Féraud: „Les Peuplades de la Senegambie" (Paris 1879) nehmen die Franzosen auch noch eine Acacia Seyal als Mutterpflanze neben den genannten Arten an, von denen letztere allerdings auch im Sudan Gummi liefert. Das angezogene Werk ergeht sich sehr eingehend über dessen Gewinnung durch ein Hirtenvolk, die Maures, welche das rechte Ufer des Senegal bewohnen. Man hatte früher geglaubt, dass das Product nach regenreichen Jahren von selbst erscheine, sobald mit der trocknen Jahreszeit Ostwind eintreffe, welche die Rinde rissig mache. Das mag, so meinte der Reisende, bis zu einem gewissen Grade wahr sein, er selbst aber halte eine Schmarotzerpflanze für die Urheberin. Diese nennen die Eingeborenen „Tobb" und sie sei eine ähnliche Pflanze, wie man sie auf unseren europäischen Bäumen als Mistel findet. Selbige siedele sich auf den Akazien an und bewirke da, wo sie in die Rinde eintrete, eine wundenartige Geschwulst, aus welcher dann der Saft des Baumes als Gummi ausfliesse. Die Pflanze wurde später von dem Botaniker Charles Martin von Montpellier als Loranthus Senegalensis bestimmt [1]).

Die *Prüfung von Gummi arabicum* bewirkt man nach einer Notiz in El Memorandum [2]) auf folgende Weise: Man fügt zu einer 20 %igen Gummilösung 15 Tropfen Eisenchloridlösung, 15 Tropfen einer gesättigten Lösung von Kal. ferrocyanatum, 15 Tropfen Salzsäure und 60 Tropfen Schwefelsäure. Nach dem Umschütteln bleibt die Mischung, wenn reines Gummi vorlag, hellgelb und 8 bis 10 Stunden lang unverändert. War das Gummi durch Dextrin (Gommeline) verfälscht, so geht die gelbe Farbe der Mischung schon nach einer Stunde in Blau über. Nach der mehr oder weniger dunklen Färbung kann man annähernd die Menge des dem Gummi zugesetzten Dextrins ermessen.

Die blonden und ergiebigsten *Cordofan-Gummisorten* liefern im Verhältniss 1 : 2 einen dickeren consistenteren Schleim als die völlig weissen, elegirten Sorten von Gezireh-Charakter [3]).

Die *Klebkraft künstlicher Gummisorten* hat G. Dalen [4]) geprüft. Die vier untersuchten Proben künstlichen Gummis besitzen in dünneren Lösungen bedeutend geringere Bindekraft als Gummi arabicum; mit steigendem Gehalt an Gummi werden die Unterschiede zwischen dem echten Gummi und den Kunstproducten immer kleiner. Möglicherweise kann die Ermittelung der Zähflüssigkeit der Lösungen verschiedener Klebstoffe einen Maassstab ihrer Bindekraft abgeben.

*Acacia Catechu.* Nach einem Bericht von Gehe u. Co. [5]) scheinen die *Verfälschungen von Catechu* im Mutterlande immer noch in ausgedehntem Maasse betrieben zu werden. Es sollen

---

1) Natur XXXI, 370. 2) Durch Pharm. Ztg. 1895, 850. 3) Handelsber. von Caesar u. Loretz 1895, September. 4) Mitth. d. techn. Versuchsanst. Berlin 1894, 149. 5) Handelsber. 1895, April.

diesem Zwecke vornehmlich Decocte der Rinde oder des Holzes folgender Pflanzen dienen: Terminalia Oliveri, Terminalia tomentosa, Terminalia bialata, Terminalia Chebula und in geringerem Grade Xylia dolabriformis und Lagerstroemia Flos-Reginae. Der Ort Prome in Britisch-Birma soll früher das Centrum der Catechu-Industrie gewesen sein; den Herd der Verfälschungen vermuthet man dagegen in Rangoon. Die chinesischen Makler, in deren Händen fast das ganze Geschäft dort ruht, bekennen sich natürlich nicht hierzu; sie gestehen indess ein, weichen Catechu in Rangoon mit harten Sorten zu vermischen und in Kisten zu verpacken. Bei dieser Manipulation findet wahrscheinlich die Fälschung statt. Als in dieser Richtung verdächtig werden auch die Meiktila- und Myingyan-Districte von Ober-Birma, ferner Mohloing, Hlaingde und Yamèthin genannt. Nach Aussagen Anderer soll die Procedur auch schon in Prome vorgenommen werden, und zwar mit Extracten, die von Eingeborenen von Myingyan zugeführt werden.

*Cassia angustifolia und C. acutifolia.* Da die vielfach übliche Sitte, die galenischen Präparate aus dem Grosshandel zu beziehen, häufig auch auf die *mit Spiritus extrahirten Sennesblätter* übertragen wird, unterzog sich G. Vulpius[1]) der Mühe, solche von anderer Seite bezogene wie selbst extrahirte auf den Harzgehalt zu untersuchen. Die Proben wurden mit 4 Theilen Weingeist zwei Tage lang im geschlossenen Glase unter öfterem Durchschütteln in Berührung gelassen und je 10 g der filtrirten Pressflüssigkeit bei 100° zur Trockene verdampft. Während die aus mit Weingeist vorschriftsmässig selbst ausgezogenen Blättern hergestellten Pulver bei ihrer zweiten Behandlung mit Weingeist noch etwas über 3 % lösliche Stoffe an letzteren abgaben, schwankte diese Menge bei käuflichem Pulver zwischen 1,6 und 4,5 %, somit um das Dreifache. Dass einzelne käufliche Sorten noch weniger weingeistlösliche Theile enthalten, als selbst ausgezogene Sennesblätter, dürfte seinen Grund darin haben, dass die grossen Fabriklaboratorien mit sehr leistungsfähigen hydraulischen Pressen arbeiten und schon mit Rücksicht auf die Wiedergewinnung des Weingeistes allen Grund haben, dieselben gehörig wirken zu lassen. Wenn dagegen eine dritte dem Handel entnommene Pulverprobe die dreifache Menge weingeistlöslicher Stoffe enthielt als die erste, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass entweder ein aus überhaupt nicht mit Weingeist behandelten Sennesblättern hergestelltes Pulver oder eine Mischung von solchem mit einem richtig bereiteten vorlag. Angeblich entharzte Sennesblätter, welche bei einmaliger Behandlung mit 4 Theilen Weingeist an letzteren mehr als etwas über 3 % lösliche Stoffe abgeben, dürften zu beanstanden sein.

In einer Sendung *Alexandriner Sennesblätter* fanden sich 20 % Samen, die einen durchschnittlichen Längendurchmesser

1) Pharm. Centralh. 1895, 291.

von 6 mm besitzen und vollständig mit den von Tschirch und Oesterle ausführlich beschriebenen Samen von Cassia acutifolia übereinstimmen. Als auffälliges Merkmal wird erwähnt, dass die Samen am Wurzelende auf beiden Seiten einen deutlich vorspringenden Nabelstreifen besitzen. Im übrigen ist die Samenschale stark runzelig. Der ziemlich grosse Embryo ist von einer dicken Endospermschicht umhüllt, deren Zellen stark verschleimte Membranen besitzen [1]).

*Cassia occidentalis.* Ueber Neger- oder Mogdad-Kaffee s. Abschnitt „Nahrungs- und Genussmittel".

*Copaifera officinalis.* Zur *Prüfung des Copaivabalsams* lieferte H. Enell [2]) Beiträge. Ein Copaivabalsam erweist sich als echt, wenn er sich bei der Prüfung wie folgt verhält: 1) Wenn einer Mischung von 4 cc Essigäther und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure 6—8 Tropfen Copaivabalsam zugesetzt werden, soll die Mischung innerhalb 15 Minuten keine rothe oder violette Färbung annehmen. Ist während dieser Zeit keine deutliche Färbung eingetreten, so wird ein kleiner Tropfen Wasser zugesetzt und umgeschüttelt; es darf alsdann kein rothgefärbter Bodensatz abgeschieden werden. 2. Wird Copaivabalsam in einer Porzellanschale erhitzt, so soll bei Beginn der Erhitzung kein Terpentingeruch bemerkbar sein. 3. Copaivabalsam wird vorsichtig (bei höchstens + 150° C.) erhitzt, bis eine erkaltete Probe spröde ist. Ein Gramm des zurückbleibenden Harzes soll in einer Porzellanschale mit 5 g Salmiakgeist zusammengerieben, eine Mischung geben, die keinen zähen Schleim und auch keine feste Masse bilden darf; auch dann nicht, wenn die Mischung 24 Stunden in einem geschlossenen Gefäss stehen gelassen wird 4. Eine bei gelinder Erwärmung in geschlossenem Cylinder bereitete Mischung von 2 cc Copaivabalsam und 1 cc Salmiakgeist soll nach der Abkühlung klar sein und auch klar bleiben, wenn man sie 15 Minuten lang in Eiswasser stehen lässt.

Mit *Colophonium verfälschtem Copaivabalsam*, der durch die Ammoniakprobe leicht zu erkennen ist, begegnet man jetzt weit seltener; dagegen kommen im Handel eine Menge anderer *Kunstproducte* vor, die bei ihrer dem echten Balsam täuschend ähnlichen Beschaffenheit für die grosse Fertigkeit der betreffenden Fälscher sprechen. Es hat Gehe u. Co. [3]) bisher nicht gelingen wollen, exacte Methoden zum Nachweise dieser Verfälschungen des Balsams ausfindig zu machen. Die von ihnen eingeführten Ammoniakproben begegnen allseitiger Zustimmung. Den neuesten Beitrag zur Prüfung des Balsams giebt H. Enell. Das schliessliche Resultat ist auch die Empfehlung der Ammoniakprobe, der sich noch einige weitere (s. vorstehendes Referat Ziffer 1 u. 4) anschliessen. Die Essigäther-Schwefelsäureprobe ist gleichwerthig mit der Schwefelsäure-Salpetersäureprobe des Deutschen Arzneibuches; sie führt,

---

1) Chem. Ztg. 1895, 217. 2) Nord. Farm. Tidskr. 1894, No. 12.
3) Handelsber. 1895, Apr. u. Sept.

wie diese zu zweifelhaften Resultaten, wenn es sich um einen Bahia-, Carthagena- oder Angosturabalsam handelt; bei Maracaibobalsam ist sie brauchbar. Die andere Probe ist in ihren Grundzügen auch bereits länger bekannt: man hat von ihr bisher abgesehen, weil der wechselnde Gehalt an ätherischem Oele im Balsam keinen gleichmässigen Ausfall verbürgt, und die dünnen Balsame, danach geprüft, mit Unrecht in den Verdacht von Falsificaten kommen können.

Eine *Methode, welche jedes fette Oel in Copaivabalsam erkennen lässt,* einschliesslich Ricinusöl, hat E. Hirschsohn [1]) ausgearbeitet: 20—40 Tropfen des zu prüfenden Balsams werden mit 1—2 cc einer Lösung von 1 Th. Aetznatron in 5 Th. Alkohol (95 %) übergossen, einige Male aufgekocht und nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Aether versetzt. Bei Gegenwart von fettem Oel entsteht dabei eine gallertartige Mischung. An Stelle der alkoholischen Natronlauge kann ebenso gut ein Stückchen festes Aetznatron verwendet werden. War der Balsam rein, so erhält man meist klare oder nur wenig getrübte Mischungen, die auch eine Stunde lang und noch länger dünnflüssig bleiben und nie gallertartig erstarren. — Um festzustellen, welche Mengen von fettem Oel im Copaivabalsam auf die oben genannte Art erkannt werden können, wurden Mischungen des Maracaibobalsams mit 10, 20 und 30 % Ricinusöl und eben solche mit 10, 20 und 30 % Olivenöl bereitet und der Hirschsohn'schen Probe unterworfen. Hierbei ergab sich, dass die 20 oder 30 % Oel enthaltenden Mischungen sofort eine dicke, gallertartige Masse bildeten. Bei den schwächer verfälschten Balsamen war nur eine Trübung bemerkbar, so lange die Temperatur der Mischung mehr als 15° betrug. Bei Abkühlung derselben unter 15° bildeten sich auch hierin nach 15—20 Minuten gallertartige Ausscheidungen. Bei 0° entstand schon nach 5 Minuten ein dicker Brei, während reiner Copaivabalsam auch bei dieser Temperatur noch dünnflüssig blieb. Die 20—30 % Oel enthaltenden Proben wurden nach Zusatz von Aetznatron auch schon bei Zimmertemperatur ohne Aetherzusatz fest. — Um zu unterscheiden, ob es sich um eine *Verfälschung mit Ricinusöl oder einem anderen fetten Oele* handelt, kann als ein gutes Mittel das Verhalten des Balsams gegen 90 %igen Alkohol angesehen werden. Man verfährt zu dem Zwecke auf folgende Weise: 1 Vol. des Balsams wird mit 3 Vol. des Alkohols übergossen und gut durchgeschüttelt. Bei manchen Balsamen, wie z. B. Para und Bahia, entsteht hierbei eine trübe Mischung, ohne dass sich Oeltröpfchen abscheiden. Bei Balsamen, die mit 10 % Olivenöl versetzt waren, scheiden sich nach einer halben oder nach einer Stunde deutlich Oeltropfen ab. — Hirschsohn fasst seine Untersuchungsmethode demnach folgendermaassen zusammen:

1. 20—40 Tropfen des zu prüfenden Balsams werden mit 1—2 cc einer 16 %igen alkoholischen Natronlauge übergossen und einige Male

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 497.

aufgekocht. Die Mischung darf weder beim Abkühlen noch nach Zusatz von 2 Vol. Aether und Abkühlen auf 0° gallertartige Ausscheidungen geben.

2. 1 Vol. Balsam muss mit 3 Vol. 90 %igem Alkohol eine Mischung geben, aus welcher sich auch nach Verlauf von einer Stunde keine Oeltröpfchen abscheiden.

Zur *Erkennung von Gurjunbalsam* empfiehlt Hirschsohn die Anwendung von Zinnchlorür, welches mit demselben eine tiefrothe, später blaue Färbung ergiebt. Aus einer Reihe von Versuchen hat sich ergeben, dass folgende Verhältnisse sich am besten dazu eignen: 1 Vol. Balsam, 3 Vol. Alkohol (95 %ig) und 1 g Zinnchlorür. Die Mischung wird bis zur vollständigen Lösung des Zinnchlorürs gekocht. Mit diesem Reagens war noch ein Zusatz von 1 % Gurjunbalsam deutlich zu erkennen. Eine solche Mischung wurde beim Aufkochen bis zur Lösung des Zinnchlorürs erst rosa, welche Färbung nach ca. ½ Stunde sich in rothviolett verwandelte, um nach einer Stunde missfarbig zu werden. Da sich gezeigt hat, dass diese charakteristische Färbung weder von Copaivabalsam, noch von Perubalsam, Canadabalsam, Meccabalsam, Tolubalsam, Benzoë, Bdellium, Asa foetida, Ammoniacum, Copal, Colophonium, Dammara, Sanguis Draconis, Elemi, Guajacum, Galbanum, Schellack, Mastix, Olibanum, Sandarac und Xanthorrhoeaharz beim Kochen ihrer 10 %igen Lösung mit Zinnchlorür hervorgebracht wird, so ist die Möglichkeit geboten, mittels der genannten Reaction Gurjunbalsam auch in anderen Gemischen, z. B. in Lacken nachzuweisen. Ebenso giebt das aus dem Gurjunbalsam mit Wasserdampf erhaltene ätherische Oel mit dem Reagens eine schöne Färbung, das Oel des Copaivabalsams und viele andere ätherische Oele dagegen nicht. Es lässt sich demnach die Farbenreaction auch zur Erkennung von Gurjunbalsam in ätherischen Oelen benutzen.

Der *echte Maracaïbo-Copaiva-Balsam* ist nach Ansicht von Caesar u. Loretz [1]) die einzige Handelssorte, welche den Forderungen der Ph. G. III bezüglich der Farbe, des Geruches, des Geschmackes, der Consistenz (die Ph. G. III verlangt die dickflüssigen Sorten), des specifischen Gewichtes, sowie des Verhaltens zu Ammoniak vollkommen entspricht, und wenn auch manche dünnflüssigen Sorten wie Angostura-, Bahia- und Para-Balsame im unverdickten also harzfreien Zustande sich rein erweisen, so weichen dieselben doch sämmtlich in einzelnen Puncten von den bestehenden Vorschriften ab.

Bei Ausführung der von Gehe u. Co. angegebenen, in den Nachtrag zum Deutschen Arzneibuch aufgenommenen *Ammoniakprobe zum Nachweis von Colophonium und Fichtenharz im Copaivabalsam* konnte Ed. Hirschsohn [2]) mit einem Bahiabalsam, dem 20 % Colophonium (amerikanisches) zugesetzt worden waren, selbst nach 24 Stunden keine gelatinöse Masse erhalten; die Flüssigkeit trennte sich nach dem Mischen allmählich in 2 Schichten,

1) Handelsber. 1895, Sept. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 515.

ohne dasss sich gelatinöse Massen abschieden. Der reine Bahiabalsam gab dieselben Erscheinungen wie der 20 % Colophonium enthaltende. Ebensolche Resultate wurden mit einem Parabalsam erhalten, dem 20 und 30 % Colophonium zugesetzt worden waren. — Gleich negative Resultate wurden erhalten, als die mit 20 % Colophonium versetzten Bahia- und Parabalsame vollkommen vom ätherischen Oele befreit worden waren und der fein verriebene Rückstand im Verhältniss von 1 Harz zu 5 Ammoniakflüssigkeit gemischt wurde. Es entstand eine trübe Mischung, aus der sich nach 24 Stunden eine dickflüssige Masse abschied, aber es war auch hier keine Gallertbildung zu beobachten. Aehnliche Resultate gab das Harz des reinen Bahia- wie das des Parabalsams und eine Anzahl anderer reiner Balsame. Versetzte man diese mit 20 % Colophonium, so wurde nur mit einer Sorte (Angostora) eine gallertartige Masse erhalten; die anderen Mischungen zeigten fast keinen Unterschied von reinem Balsam. — Warum bei diesen Versuchen keine gelatinöse Masse erhalten wurde, konnte davon herrühren, dass nicht alle Coniferenharze mit Ammoniakflüssigkeit eine gallertartige Substanz geben, denn schon vor Jahren wurde die Beobachtung gemacht, dass manche Sorten Colophonium eine leicht fliessbare, andere dagegen eine feste Gallerte mit Ammoniakflüssigkeit gaben und manche, wie z. B. das Harz von Picea excelsa gar keine Gallertbildung zeigten.

*Myroxylon Toluifera.* Um im *Guajakharz oder im Tolubalsam Colophonium nachzuweisen,* verfährt man nach Hirschsohn [1]) wie folgt:

Das aufs feinste verriebene Prüfungsobject wird mit der 4—5fachen Menge Petroläther etwa 10—15 Minuten gut geschüttelt, der Petroläther abfiltrirt und das Filtrat mit einem gleichen Volumen einer wässerigen Kupferacetatlösung (1 Kupferacetat in 1000 Wasser) gut durchgeschüttelt: es darf keine Trübung des Petroläthers eintreten.

J. O. Braithwaithe [2]) berichtet über einen *falschen Tolubalsam.* Auf den Londoner Markt war über New-York ein Tolubalsam gekommen, welcher sich durch zähere Beschaffenheit, dunklere Farbe, weniger starken Geruch und weicheren Geschmack auszeichnete. Krystalle waren auch mit der Lupe in dem Balsam nicht aufzufinden. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff erhielt Verfasser keinen krystallinischen Rückstand, wie beim echten Balsam, sondern ein klebriges Harz, welches beim Erhitzen hart wird und eine niedrige Verseifungszahl zeigt. — Für ein *Prüfung des Tolubalsams* schlägt Verfasser folgende Fassung vor:

Werden fünf Theile des Balsams zweimal mit 25 bezw. 10 Theilen Schwefelkohlenstoff erwärmt, so muss nach dem Verdunsten des Filtrates ein krystallinischer Rückstand ver-

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 513. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895. No. 1312, 145.

bleiben, der eine Verseifungszahl von nicht weniger als 300 Theilen KOH auf 1000 Theile ergeben muss.

*Toluifera Pereirae.* Bei Anstellung der *Petroleumbenzin-Salpetersäureprobe des Perubalsams* (s. auch Jahresber. 1894, 70 u. f.) fanden Caesar u. Loretz[1]), dass bei einem aus erster Hand von San Salvador importirten Perubalsam ganz im Gegensatze zu anderen Handelssorten die Beschaffenheit der verwendeten Benzinsorten, welche im Siedepunct und im specifischen Gewicht gewaltig von einander differirten[2]), gar keine Rolle spiele, denn dieser Perubalsam ergab mit jedem Benzin bei Ausführung der Salpetersäureprobe eine durchweg rein gelbe Färbung mit alleiniger Ausnahme der über 100° siedenden Fractionsrückstände, die sich im Wasserbade nach 10 Minuten langem Erhitzen überhaupt nicht mehr wesentlich verflüchtigen und deshalb als Criterium für die Salpetersäureprobe kaum in Frage kommen können.

Die Mittheilung von Worlée u. Co., wonach unzweifelhaft echte Perubalsame die Benzinprobe ungenügend halten, während unzweifelhaft gefälschte wiederum dieselbe halten, hat Schacht[3]) zu *Untersuchungen über die Zuverlässigkeit der Benzinprobe* Veranlassung gegeben. Zunächst ist zu bemerken, dass in Hamburg, New-York und anderen Orten Perubalsam systematisch gefälscht wird, und zwar scheint Tolubalsam aber echter, nicht der schon vorher mit Colophonium gefälschte des deutschen Handels, ein durch die meisten Proben nicht zu entdeckendes Fälschungsmittel zu sein, ebenso Tacamahaca, welches, reinem Balsam zugesetzt, ein Product liefert, das alle Proben aushält und nur beim Erhitzen auf über 150° am Geruch zu erkennen ist. Sehr in's Gewicht fällt bei den bis jetzt veröffentlichten Prüfungsresultaten, dass niemals Petroleumbenzin in der vom D. A.-B. geforderten Beschaffenheit verwendet worden ist, weil ein solches im ganzen deutschen Handel nicht zu erlangen ist. Erst die Firma C. A. F. Kahlbaum hat auf Schacht's Verlangen ein Petroleumbenzin vom richtigen Siedepunct und benzolfrei geliefert. Auch die Firma Caesar u. Loretz hat bei ihren zuletzt veröffentlichten Versuchen Petroleumbenzin zwar vom richtigen Siedepunct aber nicht benzolfreies verwendet[4]). Das Benzol lässt sich nicht durch Fractioniren aus dem Petroleumbenzin entfernen, sondern muss durch

---

1) Handelsber. 1895, Jan.

2) Caesar u. Loretz stellten bei dieser Gelegenheit fest, dass kein käufliches Benzin des Handels den Anforderungen des Arzneibuches entsprach.

3) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 58.

4) Baetcke theilt mit, dass seine Versuche im Handelsbericht von Caesar u. Loretz insofern nicht richtig wiedergegeben seien, als er nicht Petroleumbenzin zwischen 55—65° und 65—75° Siedepunct auf sein Verhalten zum Perubalsam geprüft habe, sondern dass sich seine Versuche auf die Gegenüberstellung von dem D. A.-B. in Bezug auf den Siedepunct entsprechendem Petroleumbenzin gegenüber höher siedendem erstreckt haben. Auch müsse betont werden, dass grade den höher siedenden Antheilen des käuflichen Petroleumbenzins ein Einfluss auf den Ausfall der Salpetersäureprobe zuzuschreiben sei. (Pharm. Ztg. 1895, 24.)

Nitriren und Auswaschen beseitigt werden. Versuche haben ergeben, dass dieser Benzolgehalt des Petroleumbenzins nicht ohne Einfluss auf den Ausfall der Salpetersäureprobe ist, indem die Färbung um so stärker ausfällt, je grösser der Benzolgehalt ist. Die Angabe des specifischen Gewichtes für Perubalsam im D. A.-B. (1,135—1,145) hält Schacht — beiläufig bemerkt — nach seinen Erfahrungen, die er an einer sehr grossen Anzahl unzweifelhaft echter Balsame gesammelt, für nicht zutreffend. Die Angabe von Gehe u. Co., dass verfälschte Balsame mit richtigem specifischen Gewicht nicht anzutreffen seien, dürfte nicht zutreffend sein. Balsame von höherem specifischen Gewicht, wie Musset fand (bis 1,154), dürften mit Tolubalsam oder Benzoë verfälscht sein, welche durch die Kalkprobe zu ermitteln sind, die deshalb entgegen Wimmel's Vorschlag nicht zu entbehren ist. Die Länge des Erhitzens des Petroleumbenzinauszuges hat nach Schacht bei Verwendung Kahlbaum'schen Benzins keinen Einfluss auf den Ausfall der Reaction, wie Schade behauptet. Das wichtigste Ergebniss der Schacht'schen Versuche dürfte sein, dass absichtlich mit je 10 % fremden Zusätzen verfälschte reine Balsame und zwar mit reinem Tolubalsam, mit Siambenzoë und Tacamahaca verfälschte bei der Salpetersäureprobe die vorschriftsmässige reine Gelbfärbung geben, welche das D. A.-B. als Criterium der Reinheit ansieht, während Styrax, Colophonium und Copaivabalsam allerdings durch diese Reaction zu erkennen sind. Auf der anderen Seite ist es von höchster Bedeutung, dass alte unzweifelhaft echte Balsame keine oder eine nur schwache Färbung geben. Auch hat schon früher Kinzel erwähnt, dass alte Balsame geringere Rückstände beim Behandeln mit Petroleumbenzin geben. Ferner ist bemerkenswerth, dass filtrirte und unfiltrirte Balsame sich verschieden gegen die Salpetersäureprobe verhalten. Endlich giebt Schacht ebenso wie früher Kinzel zur Erwägung anheim, ob es nicht zweckmässig sei, anstatt roher Salpetersäure reine Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 anzuwenden.

Auch Gehe u. Co.[1]) haben mit einem durch Salpetersäure vom Benzol befreiten Petroleumäther eine ganze Anzahl echter Balsame geprüft, ohne zu befriedigenden Resultaten gelangt zu sein, sie können deshalb auch weiterhin nur den bisher vertretenen Standpunkt dieser Frage gegenüber einnehmen (s. Jahresber. 1894, 72). Dagegen haben Gehe u. Co. versucht, die Prüfung des Perubalsams auf einer ganz anderen Grundlage zu entwickeln, und die bisher erzielten Resultate, die sich bereits auf ungefähr 50 verschiedene Balsame erstrecken, sind so befriedigende, dass sie nicht anstehen, ihre Methode weiteren Kreisen zur Prüfung zu empfehlen. Sie bestimmen den Cinnameïngehalt des Balsams quantitativ und identificiren das Cinnameïn durch die Verseifungszahl. Der Cinnameïngehalt schwankt zwischen 57 bis 60 %, die Verseifungszahl desselben zwischen 235 bis 238. Zeigt ein Balsam

1) Handelsber. 1895, April.

davon abweichende Zahlen, so kann man ihn mit Sicherheit als gefälscht betrachten, oder sofern die Verseifungszahl richtig, der Cinnameïngehalt aber niedriger ist, doch als minderwerthig bezeichnen. Zur Ausführung der Probe werden ungefähr 5 g Perubalsam mit 5 g Wasser und ebensoviel officineller Natronlauge durchschüttelt und dem Gemisch durch dreimalige Ausschüttelung mit je 10 g Aether das Cinnameïn entzogen. Den Aether verdunstet man im Wasserbade und wägt das zurückbleibende Cinnameïn. Man bedarf längerer Zeit, bevor die letzten Antheile Aether entfernt sind, und muss sich durch öfteres Wägen des Rückstandes überzeugen, dass keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Beträgt die Differenz zweier Wägungen bei jedesmaligem fünf Minuten dauernden Erhitzen nicht mehr als 1 cg, so kann man sicher sein, dass die letzten Spuren Aether entfernt sind. Zu dem gewogenen Rückstande fügt man 35 bis 40 cc alkoholische Halbnormalkalilauge und etwa 20 cc Alkohol und verseift auf dem Wasserbade; die überschüssige Kalilauge titrirt man mit Halbnormalsalzsäure zurück. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die bisher erhaltenen Zahlen:

| | Cinnameïn | Verseifungszahl |
|---|---|---|
| Reiner Balsam (gegen 50 verschiedene Muster, theils directer Import, theils aus zuverlässiger Hand bezogen . . | 57,6 bis 60,2 % | 235 bis 238,2 |
| Versetzt mit je 10 %: | | |
| Copaivabalsam . . . . . . . . . . | 63,2 % | 183,5 |
| Tolubalsam . . . . . . . . . . . | 58,4 % | 216,4 |
| Tacamahaca . . . . . . . . . . . | 62,9 % | 211,7 |
| Colophonium . . . . . . . . . . | 53,48 % | 206,3 |
| Styrax . . . . . . . . . . . . . | 56,9 % | 230 |
| Benzoë . . . . . . . . . . . . . | 50,73 % | 238 |
| Copaivaharz . . . . . . . . . . . | 56,02 % | 223,74 |
| Balsam, durch billiges Angebot verdächtig, zum Theil auch von der Bezugsquelle als zweifelhaft bezeichnet . . . . . | 45,20 | 201 |
| | 49,64 % | 226 |
| | 60,00 % | 221,8 |
| | 50,02 % | 239 |
| | 53,9 % | 240 |

Auch F. Musset[1]) macht Mittheilungen über die *Prüfung des Perubalsams.* Er fand die Kalkprobe (2 Th. Perubalsam mit 1 Th. Kalkhydrat auf dem Wasserbade zusammengerieben dürfen nicht erhärten) werthlos, da 10 Proben aus erster Hand direct von San Salvador bezogenen Balsams dabei sämmtlich erhärteten und der Härtegrad hierbei von dem in Alkohol löslichen Harzantheil abhing, nicht aber von der Quantität, sondern von der Qualität derselben. Nach diesen überraschenden Erfahrungen muss die Kalkprobe fallen und da die Meinungen über die Salpetersäureprobe ebenfalls noch sehr getheilt sind, schliesst Musset sich dem mehrfach gemachten Vorschlag an, die Balsame durch Bestimmung des spec. Gewichts, des in Benzin unlöslichen Rückstandes, aus welchem der in Benzin lösliche Antheil berechnet

1) Pharm. Centralh. 1895, 76.

wird, und das spec. Gewicht der Ester zu prüfen. Nach Feststellung der Grenzwerthe für das spec. Gewicht der Ester, kann aus 2 Gramm Balsam eine hinreichende Menge der letzteren gewonnen werden, um die Prüfung des spec. Gewichts mit zwei Kochsalzlösungen zu ermöglichen. Die Bestimmung des in Benzin löslichen Antheils aus dem unlöslichen ist leichter und genauer ausführbar, als die Bestimmung durch directe Wägung, weil beim Abdampfen leicht Verluste entstehen durch die Flüchtigkeit der Ester und leichter noch dadurch, dass sich dieselben über den Rand des Schälchens in die Höhe ziehen, nur muss man, um rasch und mit wenig Benzin zum Ziele zu kommen, einen kleinen Kunstgriff anwenden. Ein gewöhnliches 15 Gramm fassendes Medicinglas wird auf der Analysenwaage tarirt, dann auf einer Tarirwaage, so gut es geht, 2 Gramm Balsam eingewogen und das Gewicht auf der Analysenwaage wieder bestimmt. Nun füllt man das Glas bis zur Wölbung mit Benzin, verkorkt und vertheilt den Balsam stündlich durch langsames Drehen des horizontal gehaltenen Glases an der Glaswand, worauf das Glas aufrecht gestellt wird, damit der Balsam wieder nach unten fliesst. Nach 24 Stunden wird das Benzin durch neues ersetzt, und, da der Balsam jetzt schon dickflüssiger geworden ist, wird gelinde Wärme angewendet. Nach 24 Stunden wird das Benzin abgegossen und das leere Glas so stark erwärmt, dass der Rückstand dünnflüssig wird und durch Drehen des Glases gleichmässig an der Glaswand vertheilt werden kann. Nach dem, unter Drehen des Glases erfolgten, Erkalten und Erstarren des Balsamrückstandes wird Benzin eingefüllt und nochmals unter öfterem Schütteln 24 Stunden ausgezogen. Man kommt auf diese Weise gewöhnlich mit 3 Füllungen aus. In einigen Fällen, in denen der Balsam länger flüssig bleibt, gebraucht man 4 Füllungen. Der Inhalt des Glases wird nun durch Erwärmen vom Benzin befreit und das Glas, nachdem es äusserlich gut gereinigt ist, gewogen. Diese Art der Prüfung gestattet, die guten Balsame von den schlechten zu unterscheiden und die schlechten sammt den verfälschten auszuschliessen. Für noch zweckmässiger erklärt es Musset, unter der Bezeichnung Bals. Peruv. depuratum nur den in Benzin löslichen Antheil zu verwenden, da vermuthlich der Werth der Balsame in ihrem Gehalt an aromatischen Bestandtheilen liege und die verschiedenen Harze werthlose Beigaben seien.

Caesar u. Loretz[1]) haben seit directem Bezug von San Salvador die Erfahrung gemacht, dass dieser ohne Zwischenvermittelung in ihre Hände gelangte Original-Balsam sich bislang immer als in jeder Hinsicht vorschriftsmässig erwiesen hat. Damit ist auch die vielfach vertreten gewesene Ansicht, als ob ein der Ph. G. III entsprechender, speciell die Salpetersäure-Probe haltender Peru-Balsam überhaupt nicht anzuschaffen sei, zum mindesten zweifelhaft geworden, aber die Annahme berechtigt,

1) Handelsber. 1895, Sept.

dass abweichende Balsame schon irgend welchen Zwischenhandel passirt und dabei ihren Original-Charakter verloren haben. Was den Stand der Peru-Balsam-Prüfung anbelangt, so ist man, wie aus vorstehenden, und aus früheren Mittheilungen ersichtlich, immer noch nicht zu einer völligen Klarheit gelangt, aber die verschiedenen Veröffentlichungen auf diesem Gebiete haben doch zu einer weiteren Klärung der schwebenden Fragen wesentlich beigetragen. Hinsichtlich der Salpetersäure-Probe ist festgestellt, dass bei den meisten Balsam-Sorten des Handels die Beschaffenheit des zur Prüfung verwendeten Benzins das Ergebniss der Probe beeinflusst und zwar in der Weise, dass bei ein und demselben Balsam ein Benzin von höherem Siedepunct eine Gelbfärbung, ein Benzin von niedrigem Siedepunct dagegen die verpönte Grün- resp. Blaufärbung lieferte. Eine Abweichung zeigte in dieser Hinsicht nur der Peru-Balsam eigenen, directen Importes, welcher ziemlich constant nicht allein mit einem reinen, fractionirten, sondern auch mit anderen Benzin-Sorten des Handels, sowie endlich auch mit dem von C. Schacht empfohlenen, völlig benzolfreien Benzinum pur. Kahlbaum, die bei der Salpetersäure-Prüfung vorgeschriebene Gelbfärbung ergab. Schacht empfiehlt die sehr variirenden Benzin-Sorten des Handels nicht wegen ihres geringen Benzol-Gehaltes, sondern wegen ihrer verschiedenartigen Zusammensetzung durch ein zuverlässig benzolfreies, bei 55° siedendes Petroleum-Benzin (Kahlbaum) zu ersetzen, und giebt auch nach Versuchen von Caesar und Loretz nur ein derartiges Benzin zuverlässige und maassgebende Resultate bei Ausführung der Salpetersäure-Probe. Die von demselben Autor, sowie von Franz Musset, im Gegensatz zu der von Th. Wimmel vertretenen Ansicht, festgehaltene Kalkprobe ist inzwischen von Musset als unzuverlässig fallen gelassen worden. Des Weiteren weist Musset an gleicher Stelle die Prüfung des Peru-Balsams in eine andere Richtung durch Feststellung der in Benzin löslichen Ester, sowie der in Benzin unlöslichen Harzmenge. Gehe u. Co. haben diese Richtung weiter verfolgt durch quantitative Feststellung des Cinnameïn-Gehaltes des Balsams und Identificirung des Cinnameïns durch die Verseifungszahl. Bei drei Partieen von je 10 Kisten direct importirten, als rein befundenen Balsams stellte Musset nach seiner Methode im Durchschnitt folgende Resultate fest:

| | I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|
| Ester-Gehalt | 65,5 | 70,4 | 64,4 | also bei 30 Kisten zwischen 64,4 bis 70,4 % schwankend. |
| Harz-Gehalt | 34,5 | 29,6 | 35,6 | |
| Spec. Gewicht der Ester | 1,106 | 1,107 | 1,106. | |

Es gewinnt an Wahrscheinlichkeit, dass man auf diesem bei der Perubalsam-Prüfung neu eingeschlagenen Wege zu besseren, in der Praxis sich bewährenden Prüfungs-Resultaten kommt und der Handel mit diesem Artikel dadurch die wünschenswerthe Sicherheit und Reellität wieder zurückerlangt.

Zum *Nachweis von Ricinusöl in Perubalsam* wird im Bull. scientif. et comm.[1]) die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Balsams vorgeschlagen. Dasselbe wird um so leichter sein, je mehr Ricinusöl vorhanden ist (vorausgesetzt, dass diese Differenz von den Fälschern nicht durch Zusatz von Harz ausgeglichen wurde). Eine andere, aber auch nur zur annähernden Bestimmung brauchbare Methode soll folgende sein: Man lässt den Balsam langsam Tropfen für Tropfen in Wasser fallen. Die Tropfen sinken auf den Boden des Gefässes und erscheinen vollkommen rund, wenn das Product rein war. War dasselbe aber mit Ricinusöl vermischt, so zeigen sich mehr oder weniger ovale Tropfen, deren Spitze nach oben gerichtet ist. Der äusserste Theil dieser Spitze erscheint wie eine durchsichtige kleine Kugel und besteht aus dem leichten Oele, welches natürlich das Bestreben hat, sich vom Perubalsam zu trennen und an die Oberfläche der Flüssigkeit zu steigen. Ueberlässt man das Wasser mit dem hineingeträufelten Balsam einige Stunden der Ruhe, so findet sich ein grosser Theil des etwa beigemischt gewesenen Oeles auf der Oberfläche schwimmend. Durch Abheben dieser Schicht kann man die Menge der vorhanden gewesenen Verunreinigung annähernd bestimmen. Die Anwendung von heissem Wasser macht den Vorgang der Trennung zwar nicht so anschaulich, beschleunigt aber den Process.

*Perubalsam mit Oel zu mischen*, gelingt, wenn man den Perubalsam zunächst mit seinem halben Gewichte Ricinusöl mischt; die hiermit entstehende homogene Mischung ist befähigt, sich auch noch mit anderen Oelen zu mischen[2]).

## Cannabineae.

*Cannabis indica.* Den Mittheilungen von D. Hooper[3]) im Jahresber. 1894, 78 über *indischen Hanf* ist noch nachzufügen, dass das Extract nach etwa einem Jahre, das Kraut nach drei Jahren seine Wirksamkeit verliert.

Ueber *indischen Hanf* entnehmen Gehe u. Co.[4]) einem Berichte des Kaiserlich Deutschen Consulats in Bombay folgende interessante Einzelheiten: Der Hanf wird in Indien hauptsächlich seiner narkotischen Eigenschaften halber, weniger seiner Faser wegen, cultivirt. Die Gewinnung der letzteren wird fast nur in den gebirgigen kälteren Districten, also besonders dem Himalaya, mit Hanfculturen bezweckt. Hier producirt die Pflanze ihr specifisch narkotisches Harz nicht mehr, während in den Ebenen unter Einwirkung der tropischen Sonnengluth keine brauchbare Faser gewonnen wird. Das von der indischen Bevölkerung hochgeschätzte narkotische Harz wird allein von der weiblichen Pflanze erzeugt, und zwar, je nach Klima und Bodenbeschaffenheit, haupt-

1) Durch Pharm. Ztg. 1895, 513. 2) Durch Pharm. Centralh. 1895, 339. 3) Chem. and Drugg. 1894, 208. 4) Handelsber. 1895, April.

sächlich an den Blättern und Stengeln, in den Blüthen oder erst in den Früchten. An den Blättern und Stengeln wird das Harz sichtbar abgeschieden; es ist die „Charas" der Trans-Himalaya-Länder, der Provinzen Sind, Panjab sowie Kaschimirs, Afghanistans und Beludschistans. Man erntet die „Charas", indem man nackte Kulis so lange durch Hanffelder laufen lässt, bis alles Harz an ihren meist vorher geölten Körpern kleben geblieben ist. Die „Charas" wird in Kuchen zusammengeballt in den Handel gebracht. Sie dient, wie das zweite indische Hanfproduct, die „Ganja", den Eingeborenen als narkotisches Genussmittel. Die „Ganja" ist die von den europäischen Pharmakopöen verlangte Droge, d. i. die ganzen weiblichen Blüthenstände, aus denen kurz nach der Ernte, vor dem Trocknen, durch Treten mit den Füssen oder Rollen mit den Händen das narkotische Harz theilweise herausgepresst worden ist, wodurch die Pflanzentheile flach oder gerundet und wie zusammengeleimt erscheinen. „Ganja" ist die geschätzteste und theuerste Form des indischen Hanfes; sie wird besonders und in bester Qualität in Bengalen, in minderwerthiger Waare in der Präsidentschaft Bombay und den Centralprovinzen erzeugt. Man sät den Hanf nach der Regenzeit, während der Boden gut umgepflügt wird. Die in Saatbeeten erzeugten Pflanzen müssen später, nach dem Umpflanzen bei Beginn der Blüthezeit, von einem Sachverständigen, dem hempdoctor — Hanfdoctor —, sorgfältig in Augenschein genommen werden, zur Entfernung aller männlichen Pflanzen, die sonst die weiblichen befruchten und an der Abscheidung des Harzes in den Blüthen hindern würden. In einzelnen Provinzen, so in den nordwestlichen, ist die Ganjacultur gesetzlich verboten. Dafür wird dort das „Bhang" producirt. Diese dritte Form des indischen Hanfes ist gereifte und befruchtete weibliche Pflanze, die das Harz in den Früchten absondert, jedoch in viel geringerer Menge. „Bhang" wird nicht geraucht; man bereitet daraus den „Haschisch", ein grünes berauschendes Getränk, oder das „Majun", ein süsses Backwerk. Im grossen Ganzen ist es die wildwachsende Hanfpflanze, die der Bevölkerung diese schwächere Narcoticum liefert.

Einen *Beitrag zur Kenntniss der Cannabis indica* verdanken wir L. Lapin [1]). Anknüpfend an die Veröffentlichungen Kobert's über das Cannabindon (s. Jahresber. 1894, 78) wird erwähnt, dass dieses Präparat, sobald es eine Woche in Pulverform mit Chocolade gelegen hat, seine Wirkung theilweise verlor. Verf. erklärt dies als Folge einer Oxydation, wie solches durch Contact der fein zerriebenen Substanz mit Fett und Luft leicht möglich und z. B. bei Mutterkorn längst bekannt ist. In Folge der stark reducirenden Wirkung des Cannabindons ist anzunehmen, dass es sich noch leichter als das Mutterkorn oxydirt. Das Oxydationsproduct ist als nur wenig wirksam oder als wirkungslos befunden worden. Da eine Berührung des Cannabindons mit Luft möglichst ver-

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 119.

mieden werden muss, so wäre es rathsam, für die pharm. Herstellung des Präparates dasselbe entweder gleich nach der Gewinnung in Kapseln luftfrei einzuführen und letztere für Luft impermeabel zu machen, oder die Substanz chemisch an eine Säure zu binden. Schliesslich führt Verf. noch an, dass in der längere Zeit aufbewahrten und gut getrockneten Droge nur ein wirksamer Körper vorhanden ist. Ob sich in der frischen Pflanze noch andere, etwa flüchtige oder leicht zersetzbare wirksame Stoffe finden, konnte nicht nachgewiesen werden. Die in den wirksamen Extracten, ganz gleich, ob es nun alkoholische, ätherische oder Fettauszüge sind, vorhandenen grün oder gelbbraun gefärbten Körper besitzen keine narkotische Wirkung. Das Cannabin, Cannabin. tannicum, Extr. Cannabis ind. etc., welche eine grüne oder gelbbraune Farbe haben, sind nicht als einheitliche Körper zu betrachten.

Auch L. Zapsin[1]) hat Untersuchungen über *indischen Hanf* angestellt. Die Aufgabe bestand in der Darstellung eines wirksamen Extractes und dem Zerlegen desselben, ohne Anwendung stark wirkender Agentien. Durch Behandlung des Krautes mit Calciumhydrat, Aether, Alkohol etc. erhielt Verfasser fünf verschiedene Körper. Zwei derselben entsprachen den Formeln $C_{27}H_{44}O_5Ca$ bezw. $C_{15}H_{24}O_5Ca$. Sie verhielten sich sämmtlich physiologisch indifferent. Dagegen erwies sich ein weiterer Körper sehr stark wirksam. Derselbe besass die Formel $C_8H_{12}O$ und soll in der Wirkung mit dem von Mering gefundenen Cannabinon übereinstimmen. Verfasser schlägt daher den Namen Cannabindon vor. Die Wirkung am Menschen ist eine individuell sehr verschiedene.

## Caprifoliaceae.

*Sambucus canadensis,* deren Blumen in Nordamerika vielfach die Blumen von Sambucus nigra ersetzen, hat Moosbrugger[2]) untersucht und in der Rinde weder Tannin, noch Glykoside und Alkaloide nachweisen können.

*Sambucus Ebulus L.* Vor Kurzem kamen in Folge des Genusses von Kneipp'schem Wühlhuber II = Thee zwei Vergiftungsfälle vor, deren Symptome an eine Atropinvergiftung erinnerten. Es liess sich indessen auf das Deutlichste nachweisen, dass Belladonna in dem Thee nicht vorhanden war, und es kann wohl mit Bestimmtheit gesagt werden, dass die Atropinvergiftung nicht von dem Genusse des Thees, sondern von einer anderen, nicht mehr festzustellenden Ursache herrührte. Dieselbe hat aber die Aufmerksamkeit auf die *Attichwurzel*, einen Hauptbestandtheil des Thees, gelenkt, die, bisher unbeachtet, als Bestandtheil Kneipp'scher Kuren das Interesse der Pharmakognosten verdient. Da bisher eine Beschreibung derselben, die es ermöglichen würde, sie im Pulver zu erkennen und von anderen ähnlichen, insbesondere

1) Pharm. Post 1895, 422. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 522

der Belladonnawurzel zu unterscheiden, fehlt, so hat es J. Moeller[1]) unternommen, diese Lücke auszufüllen.

Die Attichwurzel besteht aus ästigen, hin und hergebogenen, fast cylindrischen Stücken von 10—15 mm Dicke. Die Oberfläche ist grob längsrunzelig, die Farbe graugelblich. Der Querschnitt zeigt eine dünne, höchstens 1 mm dicke Rinde, ein hartes, ausgesprochen gelbes feinporiges, strahlenloses Holz und ein kreisrundes oder sternförmiges, gegen 3 mm weites, vertrocknetes Mark von braunvioletter Farbe. Die Rinde schmeckt bitterlich, das Holz ist geschmacklos. Eine dünne Korklage aus weitlichtigen und zartwandigen Zellen bedeckt die Wurzelstücke. In den jüngeren ist noch ein Teil der primären Rinde erhalten, die aber keinen collenchymatischen Charakter zeigt. In der Nähe der primären Bastfaserbündel, bisweilen vereinzelt an der Aussenseite ihnen angelagert, finden sich weite Milchsaftschläuche mit braunem Inhalt. Den primären Faserbündeln schliessen sich nach innen mehr oder weniger umfangreiche Faserbündel an, so dass die Rinde am Querschnitte bei schwacher Vergrösserung undeutlich gefeldert erscheint. Die Bastfasern sind breit und haben ein weites Lumen. Die Siebröhren besitzen treppenförmig angeordnete Siebplatten. In älteren Wurzeln sind die äusseren Rindentheile sammt den Milchsaftgängen durch Borkenbildung abgestossen. Das Rindenparenchym mit Einschluss der Markstrahlen ist dicht mit Stärke erfüllt, deren kleine, rundliche Körner durch gegenseitigen Druck polyedrisch abgeplattet sind. Mitunter finden sich auch zusammengesetzte Körner. Einzelne, vorwiegend den Bastfaserbündeln angelagerte und diese in Längsreihen begleitende Zellen führen Krystallsand. In alter Stengelrinde kommen auch Rhomboëder vor. — Das Holz zeigt keine Jahresringe. Es enthält zahlreiche, weitlichtige Gefässe zu Gruppen vereinigt, welche die bis zu vier Zellenreihen breiten Markstrahlen zur Seite drängen. Die Holzfasern sind breit und wenig verdickt, am Querschnitt von den spärlich eingestreuten Holzparenchymfasern kaum zu unterscheiden, wenn diese nicht ihre poröse Endfläche zeigen. Die Gefässwände sind dicht besetzt mit behöften Tüpfeln, deren Tüpfelraum mehr oder weniger quer gestreckt ist, mitunter in dem Maasse, dass das Gefäss den Eindruck eines Treppengefässes macht. Die Querwände sind vollkommen durchbrochen bis auf einen dicken Ring. — Die Attichwurzel hat sonach manche Aehnlichkeit mit der Belladonnawurzel. Beide sind stärkereich und führen Krystallsand; beide besitzen Gefässe und Holzfasern, die isolirt von einander kaum zu unterscheiden sind, wenn auch die Gefässe bei Belladonna meist kleiner, ihre Glieder kürzer und gekrümmt zu sein pflegen. Es fehlt aber auch nicht an Unterschieden. Die junge Belladonnawurzel, wie die Pharmakopöe sie vorschreibt, hat einen weissen mehligen, marklosen Holzkörper, der Rinde fehlen Bastfasern und im Holze sind die

1) Pharm. Post, 1895, No. 10.

Fasern so spärlich, dass die Gefässgruppen im parenchymatischen Grund-Gewebe zu liegen scheinen. Mehrjährige, verholzte Belladonnawurzel ist in Stücken an dem fehlenden oder (wenn scheinbar vorhandenen) unregelmässig zerklüfteten weissen Marke und an dem citronengelben, grossporigen Holzkörper wohl erkennbar; aber im Pulver bietet die Unterscheidung erhebliche Schwierigkeiten. Die wichtigsten Kennzeichen für Attichpulver sind die breiten Bastfasern, der braune Inhalt der Milchsaftschläuche, welcher in scholligen Massen und in Form von Kugeln oder Tropfen angetroffen wird, endlich Holzfragmente mit anhaftenden Markstrahlzellen, wie sie in Belladonna nicht vorkommen können. Die weit überwiegende Menge der Holzfragmente im Attich verdient ebenfalls Beachtung, dagegen kann das Relief der Gefässe zur Unterscheidung nicht herangezogen werden. Ist das Belladonnapulver, wie vorgeschrieben, aus mehliger Wurzel bereitet, dann kommt noch ein weiteres, am leichtesten zu erfassendes Merkmal hinzu, da die Stärkekörner der Belladonna erheblich grösser und zumeist componirt sind.

*Sambucus nigra.* G. de Sanctis[1]) hat durch mikroskopische Untersuchungen in den Zweigen und Blättern des Hollunders einen alkaloidartigen Körper gefunden und denselben später auch isolirt. Die entsprechenden Pflanzentheile wurden mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt und das Extract erst mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat versetzt. Nach Entfernung des Bleies durch Schwefelsäure wurde das Alkaloid mittels Wismutjodidjodkalium ausgefällt. Der gewaschene, durch Schwefelwasserstoff zersetzte Niederschlag ergab ein Filtrat, aus welchem durch Umsetzung des Jodhydrats mit feuchtem Silberoxyd die freie Base gewonnen wurde. Letztere zeigte sowohl in physikalischer, als auch in chemischer Beziehung vollständige Uebereinstimmung mit Coniin, so dass entweder dieses selbst oder ein isomeres Alkaloid in Sambucus nigra angenommen werden muss. Aus 50 kg Material konnte de Sanctis 2,5 g freie Base isoliren.

Als *Verfälschung von Flores Sambuci* wurden neuerdings die Blüthen von Achillea millefolium (Schafgarbe), sowie das Endosperm von Panicum mileaceum (Hirse) beobachtet. Beimengungen der Blüthen anderer Sambucusarten und von Spiraea sind bekanntlich auch nicht selten als Verunreinigungen der Fliederblüthen zu finden[2]).

*Triosteum perfoliatum.* Die Pflanze kommt in Hainen und Waldungen in den meisten nordamerikanischen Staaten, am verbreitetsten aber in den Südoststaaten vor und führt die Namen Fieberwurzel, Bastardipecacuanha, wilde Ipecacuanha, Rossenzian, wilder Kaffee, Dr. Tinker's Kraut und Süssbitter. Die Wurzel steht in Georgia, wo eine blau- und eine weissblüthige Varietät vorkommen, als Mittel gegen rheumatische Leiden in grossem Ansehen. Dass sie als Substitut für Ipecacuanha und Verfälschung

1) Gazz. chim. ital. 1895, 25. 2) Pharm. Ztg. 1895, 514.

der Senegawurzel gebraucht werden soll, ist mehrfach behauptet. Sie hat eine dicke, harte, knotige Krone, die zahlreiche Ueberreste von Blattschuppen und kurzen Stielen trägt. Die von der Basis ausgehenden Wurzeln sind etwas gedreht, längsrunzelig, mit tiefen Querspalten, aussen schmutzig-graubraun. Die dicke Innenrinde, die mindestens 75 % der ganzen Wurzel ausmacht, ist blaugrau, das Cambium erscheint als dunkelgrauer Ring, das Holzcentrum graubraun. In frischem Zustande ist die Wurzel braungelb, innen schmutzig-weiss. Sie ist $^1/_4$—$^3/_4$ Zoll dick und hat kurzen, glasartigen Bruch. Ein Kiel fehlt. Der Geruch ist widrig, gepulverter Ipecacuanha nicht unähnlich, der Geschmack schwach bitter, widerlich. Die Droge enthält nach Untersuchungen von J. O. Schlotterbeck und W. J. Teeters[1]) 0,0219 % ätherisches Oel, 0,05 % fettes Oel und Harz, 0,0075 % Asche und 0,035 % Stärkemehl. Ein Alkaloid, für welches der Name Triosteïn vorgeschlagen wird, erhielten die Verfasser zu 0,308 % nach folgender Methode: Die Droge wurde mit Alkohol percolirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit angesäuertem Wasser behandelt und dann mit Ammoniak alkalisch gemacht. Diese Lösung, welche nach einiger Zeit eine grüne Farbe annahm, wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrückstand abgedampft. Es hinterblieb ein in feinen Nadeln krystallisirender Körper, der alle Alkaloidreactionen gab. Bei einer Pflanze aus der Familie der Caprifoliaceen war bisher noch kein Alkaloid gefunden worden.

*Viburnum.* Die amerikanischen Aerzte machen einen Unterschied bei der Verwendung der *Rinden von Viburnum prunifolium* und *Viburnum Opulus* und legen der erstgenannten vorwaltend günstige Wirkung bei Neuralgie der Eierstöcke, der Rinde des gewöhnlichen Schneeballs dagegen bei schmerzhafter monatlicher Reinigung und als Mittel zur Verhütung zufälliger oder habitueller Fehlgeburt bei. Es dürfte deshalb eine pharmakognostische Studie von Sayre[2]) und eine daran sich schliessende chemische Analyse beider Rinden durch Sayre und Cowman nicht ohne Interesse sein. Zur Untersuchung gelangte Handelsrinde vom Stamme von Viburnum Opulus und vier Sorten Rinde von Viburnum prunifolium (eine Stammrinde, eine Rinde von kleinen Zweigen, eine Wurzelrinde, ausserdem Wurzelrinde unbekannten Ursprungs). Die Handelswaare von Cortex Viburni Opuli bildet 15—25 cm lange und 2 mm dicke krumme Stücke, an deren Innenfläche gewöhnlich Streifen des weissen Holzes haften. An der Rinde sind drei Schichten, Periderma, Chlorophyllschicht und gelbliche oder bräunliche Innenrinde zu unterscheiden. Das Periderm ist fast glatt, namentlich bei jüngerer Rinde, grünlich oder grünlich-grau, grünlich und weisslich gefleckt, und mit braunen Korkwärzchen gezeichnet, der Bruch der Aussenschicht kurz, der inneren lang, faserig. Die

1) Pharm. Rundschau 1895, XIII. 178. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 388 durch Pharm. Ztg. 1895, 706.

Stammrinde von Viburnum prunifolium bildet krumme Stücke und Bruchstücke von 5 mm Dicke; Aussenfläche sehr rauh, grünlich oder graulich, hier und da mit grauen Flechten bedeckt; Innenfläche gelblichweiss, etwa halb so dick wie die Korkschicht, frei von anhaftendem Holze; Kork dick, röthlich, mit kleinen weissen Flecken durch das Gewebe, Bruch kurz. Die Zweigrinde bildet sehr dünne krumme Stücke; Periderm grau-bräunlich, glatt, darunter eine grüne Chlorophyllschicht, Innenschicht weisslich, die Innenfläche an der Luft braun werdend; Bruch kurz; Geschmack bitterer als bei der Stammrinde. Die Wurzelrinde bildet Röhren oder Bruchstücke, an deren Innenfläche mitunter Streifen gelblich-weissen Holzes adhäriren, mit grau-brauner, mehr oder weniger deutlich maschenförmiger Korkschicht und dicker Innenschicht mit kurzem oder wachsartigem Bruche. Alle Rinden von Viburnum prunifolium riechen eigenthümlich und schmecken bitter, am wenigsten die Stammrinde, während die Rinde des gewöhnlichen Schneeballs kaum bitter, sondern nur adstringirend ist. Mikroskopisch zeigt die Rinde von Viburnum Opulus unterhalb des Periderms zahlreiche, unregelmässige Haufen Steinzellen und in der Innenschicht grosse Haufen Bastfasern mit wenig Steinzellen. Diese Haufen sind in Bändern parallel der Rindenoberfläche angeordnet und werden von einander radial durch schmale, ein- bis zweireihige Markstrahlen getrennt, sind auch theilweise oder ganz in dünnwandige Krystallzellen eingebettet, von denen jede einen einzigen Calciumoxalatkrystall enthält. Die unterbrochenen Bänder von Bastfasern und Steinzellen werden von einander durch breitere Streifen weichen Bastes getrennt, in welchem ebenfalls einige zerstreute Steinzellen und Bastfasern vorkommen. Die Mittelrinde, der weiche Bast und die Markstrahlen enthalten grosse Mengen Gerbsäure. In der Stammrinde von V. prunifolium sind etwas unregelmässig gestellte Steinzellen, aber keine Bastfasern vorhanden. Die Gruppen erscheinen im Querschnitt abgerundet oder etwas in tangentialer Richtung verlängert, bisweilen unregelmässig, im Längsschnitte spindelförmig, bisweilen 4—5 Mal so lang wie dick. Die Steinzellenhaufen kommen sowohl in den Mittel-, als in den Innenlagen vor, sind aber in letzterer grösser. Die Markstrahlen heben sich hier von den sehr ähnlichen parenchymatösen Elementen weniger ab, sind aber stärkemehlreicher und daher mit Jod leichter zu differenziren. Im Parenchym zerstreut finden sich Zellen mit sternförmigen Raphiden, aber nur wenige mit einzelnen Calciumoxalatkrystallen. Tannin ist weniger reichlich vorhanden. In der Zweigrinde sind die Steinzellen in kleineren Gruppen angeordnet. Die Wurzelrinde zeigt grössere Steinzellengruppen; ihre Aussenrinde ist dicker und mehr schwammig.

Viburnum Opulus giebt 5,98, V. prunifolium 9,48 Chloroformextract. Es lösen sich davon in Petroläther bei Viburnum Opulus 1,66, bei V. prunifolium 7,83.

## Chenopodiaceae.

*Chenopodium ambrosioides.* Nach Mittheilungen von Th. Peckolt[1]) ersetzen die Samen dieser Pflanze, deren Kraut früher bei uns als sogen. Jesuitenthee benutzt wurde und in Brasilien noch jetzt als Mittel bei Krämpfen und namentlich bei Hysterie und Menstruationsbeschwerden in Ansehen steht, in Brasilien die Flores Cinae. Bei den mannigfachen Bedenken, die der beliebten Wurmtherapie mit Santonin wegen der Giftigkeit dieses Mittels entgegenstehen, dürfte es angebracht sein, auf das amerikanische Mittel die Aufmerksamkeit zu lenken. Als wirksames Princip erscheint nach Peckolt das ätherische Oel, von dem lufttrockne, ein Jahr alte Samen 0,35, frische Samen sogar 0,66 % liefern. Das Oel ist gelb, dünnflüssig, von 0,943 spec. Gew., nicht angenehmem, stark aromatischem Geruche und bitterlichem, scharf brennendem Geschmacke. Auch dieses Oel giebt man als Wurmmittel zu 2—4 Tropfen mit Zucker und Ricinusöl. Die in Brasilien als Marienkraut bekannte Pflanze ist dort in cultivirten Gebieten sehr verbreitet. Ein ähnliches ätherisches Oel, aber von geringem spec. Gewicht (0,91) und anscheinend weniger reichlich vorhanden (die frische Pflanze liefert 0,29 %), enthält auch das nahe verwandte und sehr verbreitete Chenopodium hircinum, der weisse Gänsefuss, der beim Volke als Antihystericum sehr geschätzt ist. Der starke Bocksgeruch des Krautes geht beim Trocknen ganz verloren. Aus der alkoholischen Lösung des Oeles scheidet sich bei Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas eine talgartige, gelbliche Masse von starkem Pfefferminzgeruche aus. Von anderen brasilianischen Chenopodiaceen ist Traganum scariosum Fr. Allem., zu nennen. Die bräunliche, glatte Rinde des kleinen, vielfach verzweigten Bäumchens mit achselständigen weissen Blüthen und harten kugligen Früchten ist in Abkochung bei Wechselfieber gebräuchlich.

## Clusiaceae.

Die *Stammpflanze des Siam-Guttis,* welcher nächst der Benzoë die wichtigste Siamesische Droge bildet, ist nach einem Consularbericht von M. D. Bunsen[2]) *Garcinia Hanburyi* Hook. f. Es ist ein ca. 15 Fuss hoher Baum mit diöcischen Blüthen, die Blumenblätter beider Blüthen sind fleischig und gelbgefärbt. Die Früchte von der Gestalt eines Holzapfels sind gelbgrün. Die Heimath des Baumes ist die Ostküste des Golfes von Siam, ferner Cambodia und Cochinchina, die Inseln Koh-Chang, Koh-Kong und Koh Rong; dort ist er unter dem Namen „Ton-Rong" bekannt. Erst im Alter von zehn Jahren liefern die Bäume Gutti, und zwar braucht man zum Einsammeln die Regenzeit (Juni-October). Man macht spiralige Einschnitte in die Rinde bis zu einer Höhe

1) Pharm. Rundsch. New-York 1895, 89. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 521.

von zehn Fuss und der Saft tröpfelt nun in untergestellte Bambusröhren. Aus diesen wird er in engere Bambusröhren umgefüllt und ist nach ungefähr einem Monat erstarrt. Hierauf wird der Bambus durch schnelles Erhitzen über Holzfeuer abgesprengt, und die Droge, welche nun den Namen „pipe gamboge“ führt, ist für den Handel fertig. Die Bäume können 2—3 Mal in einem Jahre angezapft werden. Besondere Sorgfalt muss darauf verwendet werden, dass sich der ausfliessende Saft nicht mit Regenwasser vermischt.

## Compositae.

*Achillea Millefolium.* Ueber *Wirkung und Anwendung* dieser Pflanze berichtete Mennella[1]) auf dem VI. italienischen Congress für innere Medicin in Rom. Achillea millefolium ist wegen seines Gehalts an Gerbstoff, den es neben seinen bitteren und stark aromatischen Bestandtheilen enthält, ein ausgezeichnetes Mittel bei chronischem Magenkatarrh. Die Pflanze kann, worüber noch pharmakologische Experimente sicheren Aufschluss geben müssen, vielleicht mit Erfolg als Herzmittel gebraucht werden. Ferner hat sie eine hervorragende präventive und therapeutische Wirkung bei Steinbildung und Nierenkoliken. Sie begünstigt in Folge der diuretischen Wirkung ihrer aromatischen Bestandtheile die Austreibung der Steine und verhindert deren Bildung.

*Anacyclus Pyrethrum.* Die Aehnlichkeit von Piper ovatum (s. Piperaceae) und Anacyclus pyrethrum in der physiologischen Wirkung veranlasste W. Dunstan und H. Garnett[2]), letztere Pflanze hinsichtlich ihrer wirksamen Bestandtheile zu untersuchen. Sie konnten aus dem in der Pflanze enthaltenen Harze eine krystallisirte Substanz Pellitorin gewinnen, welche dem Piperovatin in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Sowohl das Piperovatin als auch das Pellitorin scheinen Pyridinderivate zu sein, keines von beiden besitzt jedoch ausgesprochen basische Eigenschaften.

Pellitorin ist in Wasser, in verdünnten Säuren und Alkalien fast unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung scheidet auf Wasserzusatz den Körper in sehr kleinen Krystallen aus. Piperovatin ist ein starkes Herzgift; die Erscheinungen bei Vergiftungen erinnern an die Wirkung des Strychnins.

*Cynara Scolymus. Chemische und physiologische Studien über die Artischocke* von Schlagdenhauffen und Reeb[3]) ergaben folgende Resultate:

---

1) Deutsch. Med. Ztg. 1895 durch Pharm. Centralh. 1895, 717.
2) Chem. News 1895, No. 71, 73. 3) Journ. der Pharm. f. Elsass-Lothr. 1894, 464.

| | I. Analyse der Blätter: % | II. Analyse der Stengeltheile: % |
|---|---|---|
| Auszug mit Petroläther | 3,6 | 1,75 |
| „ „ Alkohol 90° | 26,8 | 23,00 |
| „ wässeriger | 17,8 | 18,05 |
| Asche | 3,4 | 4,75 |
| Differenz (Lignose und Cellulose) | 48,3 | 52,45 |

Der Petrolätherauszug der Blätter stellte eine grünbraune, schmierige Masse dar, die, wie gewöhnlich, aus Wachs und viel Chlorophyll bestand und leicht löslich in Wasser ist. Der weingeistige Auszug enthält noch eine grosse Menge Chlorophyll, und es trennt sich, wenn man ihn mit Wasser erschöpft, die erhaltene Flüssigkeit in zwei Schichten, deren eine aus Chlorophyll und einem braunen Harz, die andere aus einer Flüssigkeit besteht, welche nach dem Eindampfen sirupartig wird und einen reichlichen krystallinischen Bodensatz giebt, der beinahe ausschliesslich aus Chlornatrium besteht; ausserdem findet sich noch etwas Kaliumnitrat darin. Die übrigen Bestandtheile des Extractes sind, abgesehen von Chlorophyll, reducirender Zucker zu 7,55 %, Tannin und ein grünbraunes Weichharz. Letzteres besitzt alkaloidartige Eigenschaften und erhielten Verfasser mittelst des Kalkmilch-Chloroformextractionsverfahrens einen hellgelben, in Wasser und verdünnter Säure löslichen Rückstand, der alle Alkaloidreactionen, aber trotzdem mit Salz- und Schwefelsäure keine krystallinischen Verbindungen gab. Verfasser halten den Körper für das Cynarin Guitteau und wollen denselben analysiren, wenn sie eine grössere Menge gewonnen haben. Der wässerige Auszug besteht aus Pektin- und Eiweisskörpern, Farb- und Gerbstoffen und die Asche enthält viel Chlornatrium und Kalksulfat. Subcutane Einspritzungen des mit Wasser aufgenommenen Rückstandes der Kalk-Chloroformextraction riefen bei Fröschen nach zehn Minuten Vermehrung der Herzschläge hervor, nach dreissig Minuten trat Lähmung ein, die Athmung hörte langsam auf und nach zwei Stunden starben die Thiere.

*Chrysanthemum cinerariaefolium.* De Boisse[1]) bestätigt, dass das *wirksame Princip* im Harz der Blüthen enthalten ist und leicht durch Aether, Schwefelkohlenstoff, Vaselin und andere fettartige Körper den Blüthen entzogen werden kann. In reinem Zustande ist das Harz ein wachsartiger Körper von apfelartigem Geruch. Will man die Anwendung des Pulvers vermeiden, so kann man einen Auszug mit Vaselinöl benutzen, welcher ausserordentlich wirksam ist. Zum Tödten von Pflanzenparasiten empfiehlt Verf. den Petroleum-Auszug emulgirt mit dem vierfachen Volumen Wasser.

1) Pharm. Journ. Tr. 1895. No. 1323, 367.

*Chrysanthemum corymbosum.* Die Blüthen dieser verhältnissmässig seltenen Composite, welche sich besonders an einigen Bergabhängen der fränkischen Schweiz findet, fallen schon in frischem Zustande durch ihren scharfen Geruch auf. Letzterer vermehrt sich noch nach dem Trocknen und ist demjenigen der bekannten Flor. Pyrethri — wie K. Böhmer[1]) fand, auch in der Wirkung — sehr ähnlich. Das Pulver, welches stark zum Niessen reizt, scheint zwar um ein Geringes weniger präcis zu betäuben als gutes Insectenpulver, brachte aber doch z. B. die Sarcophaga (Schmeissfliege) zu Fall.

*Dahlia Cavan.* Den *Inulingehalt in den Georginenknollen* fand König[2]) von 7,05 bis 18,92 % schwankend. Selbst bei den Knollen eines Wurzelstockes schwankten die Werthe zwischen 9,84 und 14,98 %. Andere Kohlenhydrate als Inulin waren kaum nachzuweisen, zumal bleibt der Fruchtzuckergehalt stets gering und erreichte in keinem Falle 1 %. Da der Inulingehalt der Dahlienknollen durch geeignete Zucht zweifellos gesteigert werden kann, so dürfte eine industrielle Verwerthung möglich sein.

*Haplopappus Baylahuen* Remy stammt aus den Cordilleren der chilenischen Provinz Coquimbo. Sie besitzt einen holzigen Stamm mit gedrängt stehenden, lederartigen, gezähnten Blättern. Sowohl an den Blättern als auch an den Stengeltheilen bedeckt die Pflanze ein gelber lackartiger aromatischer Ueberzug, durch den sie das Aussehen gewinnt, als ob sie in eine harzartige Masse eingetaucht sei. Schnitte durch das Blatt zeigen, dass dieser Ueberzug eine zusammenhängende Kruste bildet. Solche Ueberzüge finden sich auch bei anderen chilenischen Compositen (z. B. Grindelia robusta und Gr. glutinosa) und sind als ein aus Drüsenköpfchen der Epidermis ausgesondertes Secret aufzufassen. Hinsichtlich der mikrochemischen Eigenschaften dieses Secretes sei erwähnt, dass dasselbe bei der Untersuchung in Luft eine homogene, stark lichtbrechende Schicht bildet, welche sich in Wasser, eher noch in Kalilauge, zu einer schaumigen Masse verwandelt. Durch absoluten Alkohol wird das Secret vollständig aufgelöst; mit Zimmermann'schem Cyaninreagens behandelt wird es blau gefärbt und ist deshalb als eine harzartige Verbindung anzusehen. In ihrer Heimath wird die Droge als Reizmittel bei schwacher Verdauung, ferner zur Beförderung der Menstruation und als Wundmittel verwendet. Baille empfiehlt sie auch gegen Diarrhöe, sowie gegen acute und chronische Dysenterie[3]).

*Senecio.* Der *therapeutische Werth verschiedener Senecioarten* wird neuerdings von verschiedenen Seiten hervorgehoben. Besonders gegen Amenorrhoe und Dismenorrhoe haben sich die Seneciopräparate sehr wirksam gezeigt. Frick[4]) bringt unter der Bezeichnung Sénecine ein Emmenagogum in Form eines Elixirs in den Handel.

1) Pharm. Ztg. 1895, 523.
2) Chem. Ztg. 1895, Rep. 156.
3) Chem. Ztg. 1894, 1738.
4) Rev. de Therap. 1895, 10.

Bei der *chemischen Untersuchung von Senecio vulgaris* und *S. Jacobaea* haben A. Grandval und H. Lajoux[1]) in S. vulgaris zwei Alkaloide aufgefunden. Zur Darstellung des ersten Alkaloids, des Senecionins wird die ganze Pflanze getrocknet, gepulvert und das Pulver mit der gleichen Gewichtsmenge 10%iger, mit etwas Essigsäure angesäuerter Bleiacetatlösung versetzt. Die sich einige Stunden lang selbst überlassene Masse wird alsdann in einen Perkolationsapparat gebracht und so lange mit Wasser erschöpft, bis das Alkaloid gänzlich entzogen ist. Zur Abscheidung des Bleis wird die ausgelaugte Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, filtrirt und hierauf überschüssiges Quecksilberkaliumjodid zugegeben. Den die Gesammtalkaloide enthaltenden Niederschlag lässt man 24 Stunden lang absetzen, giesst dann die überstehende Flüssigkeit ab und behandelt den Niederschlag mit einer Lösung von Natriumsulfhydrat, wodurch die Alkaloidjodquecksilberverbindung in Jodnatrium, Alkaloid und Quecksilbersulfid zersetzt wird. Die Mischung überlässt man unter öfterem Umrühren sich selber, giebt bis zur sauren Reaction Weinsteinsäure zu, filtrirt und wäscht den Schwefelquecksilberniederschlag aus. Die vereinigten, filtrirten Flüssigkeiten werden auf dem Wasserbade zur Sirupsconsistenz verdampft, der Rückstand mit 95grädigem Alkohol aufgenommen, der eine klebrige, braune, am Umrührspatel hängende Masse abscheidet. Alsdann filtrirt man, wäscht mit 95grädigem Alkohol nach und dampft die erhaltene braungelbe Flüssigkeit zur völligen Verjagung des Alkohols ab, nimmt dann den Rückstand mit etwas Wasser auf, schüttelt mit überschüssigem Chloroform aus, an welch' letzteres die alkoholische Flüssigkeit die Alkaloide leicht abgiebt. Indem man das Chloroform bei gelinder Wärme abdampft, erhält man schöne, federartig angeordnete Alkaloidkrystalle. Die an und für sich recht geringe Ausbeute schwankt je nach Standort und Jahreszeit. Folgende Mengen wurden erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| September 94 | 0,135 % | Alkaloide. |
| October 94 | 0,200 „ | „ |
| „ „ | 0,207 „ | „ |
| „ „ | 0,484 „ | „ |
| „ „ | 0,382 „ | „ |
| November 94 | 0,068 „ | „ |

Das erhaltene Product ist noch wenig rein, man reinigt es durch Zerreiben mit etwas 80grädigem Alkohol, der den Farbstoff aufnimmt, oder noch besser, man löst es in möglichst wenig starkem, kochenden Alkohol, aus dem sich dann beim Erkalten das Senecionin abscheidet. Dasselbe krystallisirt aus Chloroform mit grösster Leichtigkeit, die Krystalle sind allerdings voluminöser, wenn sie sich aus alkoholischer Lösung abscheiden. Sie präsentiren sich alsdann in Form rhombischer Tafeln, die in Gegenwart von Schwefelsäure unter der Glasglocke wasserfrei bleiben.

1) Journal de Pharmacie et de Chemie 1895. XV. 26.

Senecionin schmeckt schwach bitter, in Aether ist es kaum, in Alkohol nur in geringem Procentsatze löslich; es ist stark linksdrehend (—80,49°), von alkalischer Reaction, sättigt Säuren vollkommen, obwohl es den Verfassern aus Mangel an Material bis jetzt noch nicht gelang, krystallisirte Salze darzustellen. Sein Molekulargewicht entspricht der Ziffer 351; die Analyse stimmte auf die Formel $C_{18}H_{25}NO_6$. Das Senecionin besitzt keine sehr ausgesprochenen Reactionen. Auf Zusatz von Kaliumferricyanid und Eisensesquichlorid bildet sich eine blaue, mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure eine veilchenartige, mit Salpetersäure eine schwach rosenrothe Färbung. Letztere dürfte wohl der Gegenwart eines zweiten Alkaloids, des Senecins zuzuschreiben sein. Zur Darstellung des letzteren werden die von der Darstellung des Rohalkaloids herrührenden alkoholischen Mutterlaugen auf dem Wasserbade abgedampft und die Masse alsdann mit reinem Aether behandelt. Die äther. Lösung überlässt man der freiwilligen Verdunstung, wobei ein gelbbrauner, ausserordentlich bitterer Rückstand hinterbleibt. Dieser wird in mit etwas Weinsäure angesäuertem Wasser gelöst; die filtrirte Lösung scheidet dann beim Erkalten nadelförmige Krystalle ab, die man durch Abwaschen mit kaltem Wasser reinigt. Diese Krystalle verwittern sehr rasch an der Luft. Das sauer reagirende Senecin bedarf übrigens noch eingehender Untersuchung. Es ist von weit bittererem Geschmack als das Senecionin. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt es in Form prächtig seidenartig glänzender Büschel aus. Das Senecin bildet mit Weinsäure ein saures, in kaltem Wasser wenig, in kochendem Waser leichter lösliches Tartrat, dessen Krystalle leicht verwittern. Das Senecin unterscheidet sich von Senecionin durch folgende Farbreactionen. Mit Schwefelsäure färbt es sich gelblich, dann bräunlich, zuletzt veilchenfarbig, mit Salpetersäure röthlich bis veilchenfarben unter Bildung eines dunkelen, violetten Niederschlages, mit Sulfovanadinsäure braun bis veilchenfarben. Das Senecin theilt mit dem Senecionin die Eigenschaft, Ferricyankalium nur zu reduciren und mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure veilchenartige Färbung zu geben. Durch den Nachweis des Senecionins und des Senecins ist die Zahl der bei den Compositen so seltenen Alkaloide um 2 vermehrt worden.

Die beiden Alkaloide *Senecionin* und *Senecin* finden sich nach L. Lutz [1]) nicht bloss in Senecio Jacobaea, sondern in verschiedenen Arten Senecio, am meisten in S. erucaefolius und S. palustris, in geringeren Mengen in S. cineraria. Sie sind überall nur in den unterirdischen Theilen vorhanden und lassen sich im Mark, im Rindenparenchym und im Bast nachweisen.

*Taraxacum officinale*. In der Wurzel ist neben Farbstoff und einem amorphen scharfen Stoffe auch der krystallinische Bitterstoff Taraxacin enthalten. Man erhält ihn aus dem Fluidextract der Wurzel durch Fällen mit Bleisubacetat, Einleiten von

1) Bull. de la Soc. Botan. 1895, 486.

Schwefelwasserstoff und Eindampfen der teigartigen, sehr bitter und scharf schmeckenden Masse mit Sand. Durch Extraction mit Chloroform und Verdampfen desselben erhält man das Taraxacin in Krystallen und zwar beträgt die Ausbeute 0,05 % der Rohdroge [1]).

**Coniferae.**

Die *westamerikanischen Coniferen* bilden den Gegenstand einer Monographie von J. G. Lemmon in Temescal bei Oakland in Californien (Handbook of Westamerican Cone-bearers). Von den beschriebenen Nadelhölzern ist Pinus Lambertiana, nächst Sequoia (Wellingtonia) die höchste Conifere, durch die eigenthümliche mannaähnliche Exsudation von besonderem Interesse.

*Callitris.* Ueber *australischen Sandarak* liegen neuere Mittheilungen von J. H. Maiden [2]) vor. In Australien giebt es 12 Arten Callitris, von denen mehrere verschiedene Varietäten vorkommen. Vier davon (Callitris Roei, Drummondi, Actinostrobus und acuminata) sind auf Westaustralien beschränkt, eine (C. oblonga) findet sich nur in Tasmanien. In Neusüdwales finden sich sieben Arten der Bäume, die man mit dem Gesammtnamen der „Cypress Pines" umfasst, die sämmtlich vorzüglichen Sandarak liefern, doch sind für die Production C. verrucosa und C. calcarata die beiden wichtigsten. C. verrucosa, durch seine warzigen Zapfen leicht kenntlich, ist die häufigste, als Murrayfichte bekannte Art, C. calcarata ist die sogenannte rothe oder schwarze Fichte, deren Holz in den westlichen Theilen der Colonien viel benutzt wird. Die übrigen Callitrisarten haben nur beschränkte Verbreitung, z. B. C. Maclayana und C. Parlalorei in den nördlichen Küstendistrikten, C. columellaris in dem nämlichen Gebiete und im Süden von Queensland; C. cupressiformis ist an der Küste sehr verbreitet. Das dem afrikanischen Harze von Callitris quadrivalvis ähnlichste australische Sandarak ist das von Callitris calcarata R. Br. (Frenela Endlicheri Parlatore), das sich bis auf einen Rückstand von 1,3 % in Spiritus zu einer klaren, leicht gelblichen Flüssigkeit löst und aus welchem Petroläther 22 % eines vollkommen farblosen und durchsichtigen Harzes auszieht.

*Juniperus.* Zur *Unterscheidung des Wachholdertheers vom Tannen- und Birkentheer* macht Ed. Hirschsohn [3]) folgende Angaben: 1. Wachholdertheer löst sich in 95 %igem Alkohol unvollkommen, wodurch er sich vom Tannentheer unterscheidet; 2. Wachholdertheer löst sich in Anilin vollkommen, Birkentheer unvollkommen; 3. der wässerige Auszug des Wachholdertheers giebt mit Anilin und Salzsäure keine rothe Färbung — Unterschied vom Tannentheer; 4. der wässerige Auszug des Wachholder-

1) Amer. Journ. Pharm. 1895, 465. 2) Am. Journ. of Pharm. 1895, 254. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 187.

theers färbt sich auf Zusatz einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung röthlich — Birkentheerauszug grün.

*Tsuga canadensis* und *Ts. Mertensiana Carr.* E. S. Bastin[1]) hat die *Struktur der Rinde* dieser nordamerikanischen *Hemlockfichten* untersucht. Beide, und ebenso die dritte mit der letztgenannten dasselbe Gebiet bewohnende Ts. Pattoniana Brewer und Watson, sind grosse Bäume von schlankem Wuchse. Tsuga Canadensis findet sich in einzelnen Theilen der östlichen Union und in Canada sehr häufig; der Baum ist von Neuschottland bis Delaware verbreitet, geht südlich im Verlaufe der Alleghannygebirge bis Alabama und westlich bis Minnesota. Von den verwandten Coniferen ist sie durch ihre kleinen, $^1/_2$—$^3/_4$ Zoll langen, am Ende der Zweige hängenden Zapfen und durch die deutlich gestielten, abgeplatteten, linearen, oben grünen, unten graugrünen, gezähnten Blätter zu unterscheiden, die mit einem einzigen Harzgange an der Rückenfläche versehen sind. Die Rinde wird in Gerbereien benutzt, und das aus der alten Rinde erhaltene Harz findet als Resina pini medicinische Verwendung. Das Gebiet von Tsuga Mertensiana erstreckt sich an der Pacificküste von der Umgegend von San Francisco bis Alaska. Diese Art erreicht oft die Höhe von 200 Fuss und hat eine dickere, tief rothe Rinde; der Hauptunterschied besteht in den weit längeren Schuppen der Zapfen und in den grösseren und schmaleren Flügeln der Samen. Die Rinden beider Arten sind einander sehr ähnlich. In beiden beginnt die Korkbildung früh und dringt bei Stämmen, die einige Zoll Durchmesser haben, bis in die innere Schicht der Rinde fort. Der dunkel purpurne Farbstoff des Korks scheint von dem zwischen den Korkstreifen liegenden röthlichbraunen Pigment verschieden zu sein. Tannin findet sich in beiden Arten, in jüngerer Rinde weniger reichlich. Steinzellen von bedeutender Grösse und oft von ganz unregelmässiger Form mit zahlreichen feinen Porenkanälen finden sich unregelmässig zerstreut in allen Theilen mit Ausnahme der jüngsten Portionen der Innenrinde. Eigenthümlich ist, dass die Rinde von Tsuga Canadensis reichlich Stärkemehl enthält, das am reichlichsten in den Markstrahlen und in den tangentialen Reihen von grossen Parenchymzellen in der Innenrinde ist, während in Tsuga Mertensiana Amylum nicht nachweisbar war. In beiden Rinden bestehen die Markstrahlen aus einzelnen Reihen radial verlängerter, relativ grosser Zellen; die von Tsuga Mertensiana sind durchschnittlich grösser und aus mehr Zellen zusammengesetzt. Reichlich sind Oxalatkrystalle, meist in Form langer Prismen in Reihen länglicher, schmaler Zellen, die die Rinde in der Längsrichtung durchsetzen, häufig zusammen mit Harz und Farbstoff vorhanden; die Species vom Stillen Ocean enthält mehr als die gewöhnliche Hemlockfichte. Balsamzellen sind in beiden Rinden in gleicher Menge vorhanden, und sind, wenn sie nicht zugleich Krystalle

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 356.

enthalten, isolirt oder in Gruppen von 2—3 vereinigt, und breiter und kürzer als die Krystallzellen, aber meist kleiner als die Parenchymzellen.

Untersuchungen über den *Cellulosegehalt des Fichtenholzes*, die Bader[1]) mit Material anstellte, welches mit je einem Monat Zwischenraum im Laufe eines Jahres gefällt war, ergaben, dass Gesetzmässigkeiten für den Cellulosegehalt zu den verschiedenen Jahreszeiten nicht festzustellen sind. Dagegen ist als feststehend zu betrachten, dass die Fichte im Durchschnitt immer etwa die Hälfte ihrer Trockensubstanz an Cellulose enthält. Der Splint ist etwas reicher an Cellulose, als der Kern.

Das Raubsystem, das in den nordamerikanischen Südstaaten bei der *Ausbeutung der Fichtenwälder zur Gewinnung von Terpentinöl und Harz* in Anwendung kommt, hat zu einer bedeutenden Abnahme dieser Waldungen geführt und ohne Einführung der europäischen Methode, wie sie in Frankreich üblich ist, steht die Vernichtung der Waldungen in Aussicht. In Amerika macht man an der Basis des Baumes eine tiefe Höhlung, box genannt, und legt die Fläche des Baumes über dem box bloss. Diese Bäume werden nun 4—5 Jahre ausgebeutet, dann sind sie erschöpft; man überlässt sie den Elementen, den Borkenkäfern und Fichtenbohrern und schliesslich fällt man sie und verbrennt sie. Die französischen Terpentinsammler machen keine solche tiefe box in den Baum, sondern leiten den Saft durch eine Rinne in einen Eimer, nur ein kleiner, etwa 3—4 Zoll breiter Schnitzel wird gemacht, und nach fünf Jahren werden die Bäume mehrere Jahre der Ruhe überlassen, um dann erst wieder in Angriff genommen zu werden, wodurch es möglich wird, fünfzig Jahre mit entsprechenden Ruhepausen denselben Baum zu bearbeiten. Dabei wird in rationeller Weise für die Erhaltung des Waldbestandes gesorgt, was in Amerika nicht der Fall ist[2]).

In den Helfenberger Annalen von 1893 erwähnt Dieterich Lösungen von Harzen in Harzöl, die für *Terebinthina veneta* verkauft werden. Von derartigen Lösungen sind Säurezahl und Verseifungszahl ungefähr gleich, während bei guten Terpentinarten die Säurezahl 70 und die Verseifungszahl 120 ist. L. van Itallie[3]) fand bei 2 Terpentinarten die Säurezahlen 97 und 99,5 und die Verseifungszahlen 108 und 109,3. Es lagen hier also Mischungen vor, die zum grössten Theil aus Harz und Harzöl bestanden.

*Pinus succinifera.* Ueber den *Gedanit, Succinit und eine Abart des letzteren, den sog. mürben Bernstein;* von O. Helm[4]). Entgegen seinen (Helm's) früheren Angaben hat Aweng (s. Jahresber. 1894, 43) im Gedanit Bernsteinsäure gefunden. Der Widerspruch lässt sich dahin aufklären, dass häufig eine Verwechslung des Gedanits mit einer Modification des Succinits stattfindet.

1) Chem. Ztg. 1895, 856. 2) Pharm. Ztg. 1895, No. 102.
3) Apoth. Ztg. 1895, No. 79. 4) Arch. des Pharm. 1895, 191.

welche im Handel als „mürber Bernstein" geführt wird und Bernsteinsäure enthält. Aus einem an derselben Stelle veröffentlichten Vortrage Helm's ist noch zu erwähnen, dass nach seinen chemischen Untersuchungen der Bernstein der Ostseeländer nicht von einer Baumart erzeugt wurde und dass namentlich die Stammpflanze des Gedanits eine von Pinus succinifera Conwentz verschiedene gewesen sein muss.

## Convolvulaceae.

*Vergleichende chemische Untersuchungen einiger Convolvulaceenharze* hat N. Kromer[1]) ausgeführt. 1. Scammonin und Jalapin. Bereits im Jahre 1892 hatte Verf. aus der Scammoninwurzel ein Glycosid dargestellt, das er Scammonin nannte und welches er für identisch mit dem Jalapin der falschen Jalape hielt. Um diese Ansicht zu befestigen, unternahm er neuerdings die Untersuchung der falschen Jalape. Das von ihm aus dem Harze dieser dargestellte Jalapin stellte ein weisses, in Alkohol etc. leicht lösliches, in Petroläther und Wasser unlösliches Pulver dar, welches sich Säuren und Alkalien gegenüber dem Scammonia analog verhält. Vor dem Schmelzen wird es wie die meisten harzartigen Körper zähflüssig und besitzt keinen ausgesprochenen Schmelzpunkt, doch bewegt sich derselbe in denselben Grenzen wie der des Scammonins. Die Elementaranalyse ergab für Scammonin C 56,21, H 8,10 %; für Jalapin C 56,69, H 8,13 %. Das Drehungsvermögen betrug für Jalapin $<\alpha D$ — 23,83°, für Scammonin $<\alpha D$ — 23,06°. Auch die Versuche der Einwirkung von Basen auf die beiden Körper sprechen für die Identität des letzteren, da die Alkalimengen, welche zu ihrer Zersetzung nöthig sind, übereinstimmen. Bei Spaltungsversuchen mit Baryumhydrat wurde zunächst die Jalapin- wie die Scammoninsäure hergestellt. Beide Säuren zerfielen bei der Behandlung mit Aether in einen in diesem löslichen Theil und einen darin unlöslichen glykosidischen Theil. Die in Aether unlösliche Jalapinsäure lieferte C 51,54, H 7,92 %, die entsprechende Scammoninsäure C 51,87 und H 7,74 %; auch die physikalischen Eigenschaften stimmten überein. Die in Aether unlösliche Säure zeigte vollkommene Analogien; ihr Baryumsalz besitzt die Formel $C_{10}H_{18}BaO_6$. Auch ein Zink-, Kupfer- und Silbersalz wurde dargestellt. Diese Untersuchungen im Verein mit der Untersuchung der mit Wasserdämpfen flüchtigen Producte, die aus Scammonin wie Jalapin durch Barythydrat erhalten worden, ergaben, dass das Jalapin wie Scammonin durch Baryumhydrat zerlegt werden in: Jalapinsäure (Scammoninsäure), eine Tetroxydekylsäure, Methyläthylessigsäure und Methylcrotonsäure. Auch bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Jalapin- und Scammoninsäure entstanden dieselben Producte, nämlich: Jalapinolsäure resp. Scammonolsäure, deren Silbersalz von der Formel $C_{16}H_{29}AgO_3$ dargestellt wurde,

1) Zeitschr. d. all. österr. Apoth.-V. 1895, No. 18—24.

und Zucker. Aus dem vorstehenden geht die Identität der Scammoninsäure mit der Jalapinsäure wohl einwandsfrei hervor.

2. Turpethin. Dasselbe wurde nach einem früher angegebenen Verfahren dargestellt und zeigte die dort mitgetheilten physikalischen Eigenschaften. Es wurde indessen festgestellt, dass die gelbe Farbe des Präparates von einem Fremdkörper herrühre, so dass also damit sämmtliche bisher gefundene analytische Werthe von untergeordneter Bedeutung werden. Das Turpethin erleidet durch Alkalien dieselbe Umwandlung, wie das Jalapin. Es wurde darum mittels Baryumhydrat die Turpethinsäure sehr rein dargestellt; dieselbe war in Petroläther, Benzol, Chloroform und Aether sehr schwer, in Schwefelkohlenstoff und Alkohol sehr leicht löslich. Ihr Drehungsvermögen betrug $\alpha D$ — 37,49°, während die Jalapinsäure ein solches von — 28,95° besitzt. Das Baryumsalz zeigte dagegen dieselbe Zusammensetzung wie das der Jalapinsäure. — Die bei der Spaltung des Turpethins durch Barythydrat neben Turpethinsäure erhaltene, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Aether lösliche Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Nach den Resultaten der Analyse des Baryum- und des Silbersalzes kommt der Säure die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_4$ zu. Sie besitzt die gleiche Zusammensetzung wie die Sebacinsäuren, unterscheidet sich von diesen aber dadurch, dass sie einbasisch ist. Aus den mit Wasserdämpfen flüchtigen Producten, welche bei der Behandlung von Turpethin durch Barytwasser erhalten wurden, gelang es Kromer Methylcrotonsäure zu isoliren, ferner eine kleine Quantität einer vielleicht mit Methylessigsäure identischen Säure und Ameisensäure. Die Turpethinsäure wird analog der Jalapinsäure durch Hydrolyse mittels Mineralsäuren in ein Kohlenhydrat und Turpetholsäure vom Schmp. 70,5—71° C. und der Formel $C_{17}H_{34}O_4$ zerlegt.

3. Convolvulin. Die durch Fällung erhaltene Convolvulinsäure besass einen Schmp. von 175° und C 51,83, H 7,89 %; die durch Aether nicht fällbare C 53,55 und H 8,15 %. Vergleicht man die durch Einwirkung von Baryumhydrat auf die vorstehenden vier Convolvulaceenglykoside gebildeten, in Aether unlöslichen Glykosidsäuren, nämlich die Jalapin-, Scammonin-, Turpethin- und Convolvulinsäure untereinander, so findet man, dass diese alle gleiche procentische Zusammensetzung besitzen und ihnen demnach gleiche Formeln zukommen müssen, dass sie sich aber untereinander durch das optische Verhalten unterscheiden. Was endlich die Zusammensetzung der Glykoside betrifft, so könnte man dem Jalapin auf Grund der Zusammensetzung der Baryumverbindung der Jalapinsäure die Formel $C_{56}H_{86}O_{27}$ zusprechen, die dann durch Aufnahme von 6 Mol. Wasser in $C_{46}H_{78}O_{27}$ (Jalapinsäure) und $C_{10}H_{20}O_6$ (Tetroxydekylsäure) zerfiele. Jedenfalls findet die Identität des aus der Jalapa orizabensis gewonnenen Jalapins mit dem aus dem Scammonium erhaltenen ihre Bestätigung. Es geht aus den vorstehenden Arbeiten ferner hervor, dass die Convolvulaceenglykoside durch Einwirkung von Basen nicht nur

Wasser addiren, um die entsprechenden Glykosidsäuren zu liefern, sondern eine tiefgreifende Zersetzung in dem Sinne erleiden, dass ausser den genannten Säuren noch mit Wasserdämpfen flüchtige und nichtflüchtige Säuren, die keinen glykosidischen Charakter besitzen, gebildet werden. Dieser Zersetzung zufolge ist es nicht unmöglich, dass die Glykoside der Convolvulaceenharze Aether, vielleicht auch Lactone sein könnten.

*Ipomoea Purga.* Die *quantitative Bestimmung von Jalapenharz in Arzneien* behandelte Spaeth[1]). Derselbe hatte Gelegenheit, die einem Kurpfuscher confiscirte Arznei auf Jalapenharz zu prüfen und wies letzteres zuerst qualitativ dadurch nach, dass er die Mixtur mit Wasser mischte, die sich bald als milchige Trübung abscheidender Harztröpfchen auf einem Filter sammelte, trocknete und deren Identität durch Zufügen von concentrirter Schwefelsäure nachwies. Die Schwefelsäure erzeugte sofort die für Jalapenharz charakteristische rothe Färbung. Die schwierigere quantitative Analyse führte Spaeth in folgender Weise aus: Ein abgewogener Theil der zuckerhaltigen Arznei wurde nach reichlichem Wasserzusatz in einer weissen Flasche vermittels einer Centrifuge tüchtig ausgeschleudert. Das Harz schied sich hierbei vollkommen aus und blieb theils an den Wandungen hängen, theils ballte es sich klumpig zusammen. Die jetzt vollkommen helle Flüssigkeit wurde abfiltrirt, die Flasche zur Entfernung des Zuckers mit Wasser ausgewaschen, und das gesammelte Harz in Alkohol gelöst. Die Lösung wurde dann eingedampft, der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Auch in Pillen und ähnlichen festen Arzneiformen soll auf diese Weise mit grosser Sicherheit der Gehalt an Jalapenharz nachzuweisen sein.

*Cuscuta Epithymum* L. Als *chemische Bestandtheile* wurden von G. Barbey[2]) Gerbsäure, Harz, Fett und ein saures Glykosid, Cuscutin, angegeben, das beim Kochen in salzsäurehaltigem Wasser sich in reducirenden Zucker und einen harzartigen Körper spaltet.

## Cruciferae.

*Erysimum crepidifolium.* W. Zopf[3]) konnte durch einen Versuch constatiren, dass schon geringe Mengen der Blätter von E. crepidifolium bei jungen Gänsen den Tod herbei zu führen vermögen. Dabei zeigen sich eigenthümliche Krankheitssymptome, die in starkem und wiederholtem Erbrechen, ferner in Krampf- und Lähmungszuständen bestehen. Diese Erscheinungen liessen den Verf. vermuthen, dass ein Alkaloïd die Ursache der Giftwirkung der genannten Crucifere sei, dass er zu gewinnen suchte. Das in E. crepidifolium enthaltene Alkaloïd ist flüchtig und lässt

1) Forschungsber. über Lebensm. for. Chem. etc. 1895 2) Journ. de Pharm. et Chim. 1895 No. 3, 107. 3) Zeitschr. d. nat.-wiss. Vereins für Sachsen und Thüringen durch Beihefte zum Bot. Centralbl. 1895, 123.

sich mit Wasserdämpfen unter vorherigem Zusatz von Natronlauge oder gebrannter Magnesia überdestilliren. Das Destillat besitzt einen widerlichen Geruch und wirkt nicht nur auf Mäuse, Gänse etc., sondern auch auf Menschen giftig. Ausreichende Mengen konnten noch nicht erhalten werden.

**Cucurbitaceae.**

*Cucurbita foetidissima.* In der Wurzel haben Sayre und Lang[1]) ein Alkaloïd, jedoch nur in sehr geringen Mengen aufgefunden, ausserdem ätherisches Oel, fettes Oel, Harz, Wachs und verschiedene andere weitverbreitete Stoffe. Die sehr bittere und schwach abführende Wurzel wiegt oft 60 Pfd. Der kriechende Stamm hat 6—8 Zoll lange flaumige Blätter und eine kuglige gelbe Frucht von der Grösse einer Orange, die ca. 200 etwa 1/3 Zoll lange Samen enthält. Diese Cucurbitacee wächst in Westkansas und ist für die officinelle Coloquinthe gehalten worden.

*Ecballium Elaterium.* M. Roze[2]) untersuchte die *Ursache des Hinausschleuderns der Samen aus den Früchten.* Beim Oeffnen der Spitze in verschiedenen Stadien der Reife, fand Roze, dass die Schleuderkraft proportional ist zu der Reife der Früchte, so dass noch weisse Samen nur ganz schwach einer nach dem anderen herausgeschleudert werden. Der Druck scheint gleichmässig in einer Längs- und Querrichtung ausgeübt zu werden. Nach dem Herausschleudern sah man, dass die Fruchtwände zusammengedrückt, die Scheidewände dagegen angeschwollen waren. Die Veränderungen, welche diesen kräftigen Druck hervorbringen, vermuthet der Verf. im Chlorophyll der Epidermis. Jedenfalls findet kein Zuströmen von Flüssigkeit statt; denn abgeschnittene Früchte, welche in verkorkte Flaschen gebracht worden waren, schleuderten ebenfalls ihre Samen hinaus.

Unter dem Namen *Tayuya* versteht man gewöhnlich verschiedene Species der Cucurbitaceengattung *Trianosperma.* Eine von M. Elfstrand[3]) untersuchte brasilianische Droge dieses Namens ist indess eine holzige Liane, die botanisch nicht zu bestimmen war. Eine ganz ähnliche Droge kam auch unter dem Namen „Sarsaparilla" vor, angeblich von Smilax Japeganga Grisebach stammend; doch ist diese Ableitung nach dem anatomischen Bau, der keiner monokotyledonischen Pflanze entspricht, irrig. Der Name ist hier wohl dem Gebrauche entnommen, ohne Rücksicht auf die Naturgeschichte zu nehmen; denn Tayuya und Sarsaparilla dienen zur Darstellung von Tisanen gegen Hautkrankheiten und Syphilis.

---

1) Bullet. of Pharm. T. IX, 308; Pharm. Journ. Tr. 1895, Aug. 31, 179.
2) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1275, 435. 3) Upsala Läkareförenings Förhandl. Bd. 30, 558.

**Cupuliferae.**

*Castanea Pumila.* Eine Beschreibung und Untersuchung dieser Esskastanienart Nordamerikas veröffentlicht H. Kraemer [1]). Die Früchte von Castanea Pumila Mill (Fagus pumila Linnaeus; Fagus Castanea pumila Marsh.; Fagus pumila var. praecox, Walt.; Castanea nana Muhlenbg.; Castanea alnifolia Nutt.; Castanea vesca Lesqu.) sind in Amerika unter dem Namen „Chinquapins" oder „Chinquapin-Nüsse" als wohlschmeckendes und gesundes Nahrungsmittel im Gebrauch. Chinquapin wächst uncultivirt in Pennsylvanien und Indiana, bis hinab nach Florida oder Texas, wird auch als Hecken- wie als Nutzpflanze kultivirt und trägt bei einigermaassen tauglichem Boden schon im dritten Jahre Früchte. Chinquapin ist ein Strauch oder kleiner Baum (bis 15 m hoch und 0,3 m dick), mit dunkelgrüngefärbter, mit weissen Wärzchen und elliptischen Flecken von Flechten besetzter, zäher, adstringirender Rinde, die hier und da auch medicinische Anwendung findet, elliptischen, oblongen oder lanzettlichen, spitzen, an der Basis abgerundeten, scharf gesägten, oben glatten, unten mit langen einzelligen Trichomen besetzten Blättern von 9—15 cm Länge und 3—6 cm Breite, 6—10 cm langen Kätzchen und einer eiförmigen, 11—16 mm langen und 7—12 mm dicken Nuss. Er wächst von Lancaster County in Pennsylvania und dem Thale des unteren Wabashflusses in Indiana südlich und südwestlich bis Nordflorida und Texas. Die Pflanze wächst auch in Süd-New-Jersey. Ihre höchste Entwicklung findet sie in Arkansas. Sie zieht weichen, steinigen Boden vor, gedeiht aber überall mit Ausnahme von feuchtem Boden. Sie trägt schon im zweiten oder dritten Jahre Frucht, die ausserordentlich wohlschmeckend ist und 6,955 % mildes, fettes Oel und 36,37 % der Weizenstärke ähnliches Amylum enthält. Der Stickstoffgehalt ist 2,35 %.

**Cyperaceae.**

Von aus Paraguay stammenden Drogen untersuchte M. Elfstrand [2]) ein als *Capyi-Cati* bezeichnetes Rhizom einer Cyperacee, vielleicht *Kyllingia odorata* Vahl. Die Droge, die nur unbedeutenden Geruch und aromatischen, etwas scharfen Geschmack hat, besteht aus 4—8 cm langen, 3—4 mm dicken, gelbbraunen, meist einfachen, selten sparsam verzweigten, schwach und unregelmäsig zickzackförmig gebogenen Stücken, die auf der einen (oberen) Fläche in Abständen von 6—8 mm stehende Narben und Häute von abgefallenen Halmen und auf der anderen Reste feiner Nebenwurzeln trägt. Zwischen dem millimeterdicken, aus zahlreichen runden Gefässbündeln bestehenden Holzcylinder und der etwas dickeren Rinde, in der auf dem Querschnitte zahlreiche gelbe Puncte sichtbar sind, ist als bräunliche Linie die Endo-

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 453. 2) Upsala Läkareför. Förh. Bd. 30, 558.

dermis unter der Lupe deutlich zu erkennen. Die Rinde besteht aus ziemlich grossen, im Querschnitte runden, im Längsschnitte polyëdrischen Zellen, von denen die meisten Amylum und einzelne zerstreute röthlich gelben Balsam oder ätherisches Oel enthalten. Die Endodermis besteht aus 2—3 Reihen Zellen; die innerste Reihe dieser aus sehr langen Prosenchymzellen mit stark verdickten, dicht porösen, verkorkten, gelben Wandungen, die Zellen der äusseren Schicht sind etwas kleiner, verholzt, mit grösserem Lumen. Der Holzcylinder besteht zum grössten Theile aus vielen concentrischen Gefässbündeln, zwischen denen sich spärlich den in der Rinde enthaltenen Zellen analoge Parenchymzellen, die Amylum und Balsam enthalten, anschliessen.

### Dioscoreaceae.

Als Mittel gegen Syphilis dient in Java die unter dem Namen Gadung bekannte Wurzelknolle von *Dioscorea hirsuta,* die übrigens auch, nachdem man sie, in dünne Scheiben geschnitten, in ein Tuch gebunden, 24 Stunden in fliessendem Wasser macerirt hat, als Nahrungsmittel dient. Ohne diese Vorbereitung ist sie giftig und kann selbst tödtlich wirken. Diese toxische Action rührt von einem als nicht krystallisirender, hygroskopischer Firniss erhaltenen Alkaloïde her, das zum Theil schon aus saurer, vollständig aus alkalischer Lösung in Chloroform und andere Ausschüttlungsmittel übergeht. Es ist in Wasser löslich, reagirt alkalisch und schmeckt sehr bitter. Neben diesem, von W. G. Boorsma[1]) Dioscorin genannten Alkaloïde existirt noch ein zweites, flüchtiges Alkaloïd, Dioscorecin, das den Geruch von Coniin besitzt und sich rasch, auch an trockener Luft, zersetzt, das ebenfalls giftig ist, aber an Intensität der Wirkung dem Dioscorin nachsteht. Letzteres tödtet Kaninchen zu 0,04 subcutan unter Erscheinungen allgemeiner Lähmung durch Paralyse des respiratorischen Centrums. Es löst sich in Aether, Essigäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Krystallisirende Salze konnten nicht davon erhalten werden. In anderen Dioscoreaarten fanden sich Spuren von Alkaloïden, jedoch von sehr geringer Toxicität.

### Ebenaceae.

*Diospyros acris Hemsl.,* eine neue Nutzpflanze von den Salomonsinseln, soll nach R. B. Comins[2]) einen so scharfen Saft besitzen, dass dieser auf der Haut Blasen zieht.

### Ericaceae.

E. S. Bastin[3]) liefert eine *anatomische Studie über Epigaea repens* L., welche in den Vereinigten Staaten die Bärentraube er-

1) Nederl. Tijdsshr. voor Ph. 1895, Febr. 2) Pharm. Journ. Tr. 31. Aug. 1895, 391. 3) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 231.

setzt. Die Pflanze ist im nordwestlichen Theile von Nordamerika sehr verbreitet, besonders reichlich in der Gegend der Alleghanies und in den Nadelholzwaldungen, welche die grossen Seen und den St. Lorenzfluss begrenzen. Südlich vom Ohio findet sie sich äusserst selten. Es ist eine liegende Pflanze mit schlanken, oft fusslangen Aesten, die, wie die Blattstiele und die Unterfläche der Blätter, von vielen rothbraunen, vielzelligen, aber einfachen Haaren bedeckt sind. Die Blätter sind immergrün, aderig, etwas lederartig, oben dunkelgrün, 3 bis 6 Zoll lang, elliptisch, am Rande gewimpert, am Grunde herzförmig oder abgerundet, zugespitzt, die Blattstiele von gleicher Länge wie das Blatt. Die wohlriechenden Blumen stehen in kurzen, fast ährenartigen Trauben am Ende der Stiele, sind weiss und rosafarbig und $1^1/_2$—2 cm lang, mit behaarten Stielen und Brakteen. Der Kelch ist tief fünftheilig, die Segmente aufrecht, ganzrandig, glatt, zugespitzt, schuppenartig, von der Länge der Röhren der hypogynischen, tellerförmigen, innen behaarten Blumenkrone, deren eiförmige Zipfel mit den Kelchsegmenten abwechseln. Die Blüthen sind diöcisch, die weiblichen rosa, die männlichen weiss; in den ersteren sind meist verkümmerte Staubfäden vorhanden. Die Staubfäden sind, wie in den meisten anderen Ericaceen, nicht an der Röhre angewachsen, die Antheren öffnen sich, abweichend von den meisten Angehörigen der Familie, durch einen Längsriss, nicht durch ein Loch in der Spitze. Die Pollenkörner bestehen jedes aus einer Gruppe von vier Zellen. Der Kreuzschnitt des Stammes zeigt eine kleinzellige Epidermis, ein lockeres Rindenparenchym, dessen Zellen an Grösse sehr verschieden sind, eine Zone wohlentwickelter Bastfasern im äusseren Phloëm, eine schmale Holzzone und ein grosses, aus Parenchymzellen von sehr verschiedener Grösse bestehendes Mark. Auf dem Kreuzschnitte eines Blattes in der Nähe seiner Basis sieht man, dass die den Mittelnerv bildende Gefässpartie eine äussere halbmondförmige Masse von Bastfasern besitzt, deren Hörner gegen die obere Blattfläche gebildet sind. Diese begrenzt ein dünnerer Halbmond von weichem Bast, der seinerseits eine kurze, dicke, halbmondförmige Masse von Xylemgewebe einschliesst, dessen Elemente radial angeordnet sind. Zwischen den Hörnern des inneren Halbmondes findet sich ein kleiner Bezirk von Parenchym, das im reifen Blatte, ebenso wie das Xylem, stark verholzt ist. Nach aussen von dem halbmondförmigen Bezirke der Bastfasern findet sich lockeres Parenchym, welches das Bündel mit Ausnahme der oberen Seite einschliesst, sich fast bis zur unteren Epidermis erstreckt und das schwammige Parenchym der dünnen Portionen der Blattspreite bildet. Im Aeusseren gleicht es dem Markparenchym des Stammes. Die Oberhaut ist einschichtig, kleinzellig, die Zellen der Unterfläche sind kleiner als die der oberen. Die Cuticula ist dünner als bei den meisten immergrünen Blättern. Die 2—3 Lagen dichtgestellter chlorophylltragender Zellen sind gegenüber sonstigen Palissadengeweben nur wenig verlängert. Die gewöhnlichen Epidermiszellen haben wellenförmige oder lap-

pige Conturen. Stomata sind an beiden Seiten, am reichlichsten an der unteren, vorhanden.

**Erythroxylaceae.**

*Erythroxylon Coca.* Zur *Geschichte und wirthschaftlichen Bedeutung der Cocablätter;* Vortrag von Tucher im homöopathischen Club in Pueblo [1]).

Ueber *flüchtige Bestandtheile der Cocablätter* berichtet Romburg [2]). Derselbe hat die Blätter der Erythroxylon Coca var. spruceanum der Einwirkung von einer Mischung von Chloroformdampf und Luft ausgesetzt. Hierbei konnte er, gerade wie bei den Blättern von Thee und auch anderen Pflanzen, die Entwicklung eines angenehmen Geruches wahrnehmen. Wurden die so behandelten Blätter destillirt, so erhielt er bei 200° einen flüchtigen Stoff (Sp. G. bei 29° 1,150) mit schwach stechendem Geruch, der an bittere Mandeln erinnert. Aus den Zersetzungsproducten erwies sich dieser Stoff als salicylsaurer Methylester. In den jungen Blättern fand R. 0,13 %, in den älteren kaum 0,02 %. Ausser diesem Ester konnte noch eine Flüssigkeit erhalten werden, welche bei 60—70° siedet und ausser Spuren Salicylaldehyd Aceton und Methylalkohol enthielt.

A. R. L. Dohme [3]) hat eine *Vergleichung der bestbekannten Methoden zur Werthbestimmung der Cocablätter* angestellt. Hierbei wurden Blätter von derselben Probe Erythroxylon Bolivianum (Huanuco) in Form eines feinen Pulvers benutzt. Die folgende Zusammenstellung giebt die vom Verf. nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate wieder.

| | | | Mittel |
|---|---|---|---|
| Kellers Methode: | Gesammt-Alkaloïd: | | 0,79 % |
| Beckurts [4]) „ | „ | „ | 0,265 % |
| Schweissingers Methode: | „ | „ | 0,505 % |
| Thompsons „ | „ | „ | 0,27 % |
| Lyons „ | „ | „ | 0,165 % |
| „ mod. „ | „ | „ | 0,31 % |

Zur *Werthbestimmung der Cocablätter* empfiehlt C. C. Keller [5]) folgendes Verfahren: 12 g gepulverte Cocablätter (Sieb IV—V der Pharm. Germ. III) übergiesst man in einem Medicinglase von 250 cc Inhalt mit 120 g Aether, fügt nach 15 Minuten 10 cc Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt die Mischung wiederholt kräftig um. Nach einer halben Stunde giebt man 20 cc Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf giesst man 100 g der dunkelgrün gefärbten ätherischen Lösung ab und lässt sie einige Zeit stehen, wobei sich eine geringe Menge feinsten Drogenpulvers und Wassertröpfchen am Boden des Kölbchens ablagern, bringt dann die

1) Auszug in Pharm. Ztg. 1895, 547. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. u. s. w. 1895, Juni. 3) Pharm. Rundsch. 1895, 203. Newyork. 4) welche? Von mir ist keine Methode für den bezeichneten Zweck angegeben. H. B. 5) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 453.

klare Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt sie zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 cc verdünnter (0,5 %iger) Salzsäure aus. Die saure wässerige Lösung wird nöthigenfalls filtrirt, im Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit je 40 cc Aether ausgeschüttelt. Die klare ätherische Lösung wird aus einem tarirten Kölbchen abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade getrocknet und gewogen. (Bei sehr alkaloïdarmen Blättern kann auch nach folgender Formel gearbeitet werden: Fol. Cocae 25, Aether 125, Ammoniak 10, Wasser 30. Abgiessen 100 u. s. w.). Das Alkaloïd hinterbleibt in sehr reiner Form in Gestalt eines farblosen, nur schwach gelblichen Firnisses, welcher nach einiger Zeit, allerdings oft erst nach Wochen in prachtvolle, büschelförmig gruppirte Krystallnadeln übergeht. In 4 Handelssorten Cocablätter wurden 0,42, 0,64, 0,74, 0,96 % Alkaloïd gefunden, woraus ersichtlich ist, dass der Alkaloïdgehalt ein sehr schwankender ist und wohl nur in seltenen Fällen 1 % übersteigen dürfte. Da das Cocaïn eine kräftige alkalische Reaction besitzt, so kann es ohne Schwierigkeiten mittels $^1/_{20}$ Normal-Salzsäure titrirt werden; 1 cc $^1/_{20}$ HCl = 0,01515 Cocaïn. Man löst den Alkaloïdrückstand in 5 cc Alkohol, setzt 15 cc Wasser hinzu, färbt mit einem Tropfen Hämatoxylinlösung (1 : 100) und lässt Säure bis zur bleibenden Gelbfärbung zufliessen. Die in sehr kleinen Mengen vorhandenen Nebenalkaloïde kommen offenbar nicht in Betracht. — Löst man den Alkaloïdrückstand in Aether und setzt salzsäurehaltigen Aether hinzu, so fällt Cocaïnhydrochlorid in weissen Flocken aus, welche sich beim Schütteln zusammenballen. Giesst man den Aether ab, nimmt das Hydrochlorid mit wenig Wasser auf und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung im Exsiccator, so bilden sich nach einiger Zeit zu Büscheln vereinigte Nadeln von Cocaïnhydrochlorid. Die mit Aether ausgeschüttelte wässerige Lösung giebt, mit Salzsäure angesäuert, auf Zusatz von Mayer'schem Reagens noch eine reichliche weisse Fällung von Hygrin, welches in allen vom Verf. untersuchten Cocaproben nachgewiesen werden konnte. Da das Hygrin nicht nur von reinem Chloroform, sondern auch von Gemischen von Chloroform und Aether aufgenommen wird, so muss das Cocaïn mit reinem Aether ausgeschüttelt werden, in welchen nur Spuren von Hygrin übergehen. Immerhin ist es nothwendig, das Trocknen des Cocaïns solange fortzusetzen, bis jede Spur von Hygrin entfernt ist, weil sonst die Titration viel zu hohe Resultate ergiebt.

## Euphorbiaceae.

W. R. Dunstan und Miss L. E. Boole [1]) erklären die Dorpater Untersuchungsresultate über das *pustelnerzeugende Princip der Crotonsamen,* bezw. des Crotonöles, wonach dieses in der Crotonölsäure bestehe (s. Jahresber. 1893, 96), für irrig. Durch

1) Pharm. Journ. Tr. 1895, Jul. 6, S. 5.

fractionirte Fällung spirituöser Lösungen von Crotonölsäure mit Wasser erwies sich die Crotonölsäure als aus inactiven Fettsäuren und einer harzartigen Substanz bestehend, die schon in ausserordentlich kleinen Mengen höchst scharfe Wirkung hat. Dieses nicht krystallisirt zu erhaltende Crotonharz ist hart, spröde, hellgelb, in Wasser, Petroleumäther und Benzin fast unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen erweicht es und wird bei 90° flüssig. Es hat weder basische noch saure Eigenschaften und wird beim Kochen mit einer Mischung von Wasser und Bleioxyd nicht wesentlich verändert. Beim Kochen mit Kali- oder Natronlösung wird es zersetzt, und die hautreizende Wirkung geht dabei verloren. Bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine Mischung verschiedener Säuren, von denen einige zu der Essigsäurereihe gehören. Die empirische Formel $C_{13}H_{18}O_4$ ist deshalb mindestens zu verdoppeln. Glycerol entsteht bei der Zersetzung durch Alkalien nicht, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Natriumbisulfit wirken nicht darauf ein.

*Croton Eluteria.* A. Conrady[1]) hat in Cascarillrinde Vanillin gefunden. Das Cascarillaharz zeigt in seinen Lösungsverhältnissen die Eigenschaften der von Tschirchs Schülern untersuchten Esterharze. An der Esterbildung scheint das Cascarillin betheiligt zu sein; letzteres ist in der Rinde in freiem Zustande nur in geringer Menge vorhanden; es scheint alkoholischer Natur zu sein. Verfasser behält sich die eingehende Untersuchung vor.

*Glochidion molle.* Die Blätter führen den Namen „Schlangenblatt" und geniessen den Ruf, ein Heilmittel zu sein gegen den Biss toller Hunde, gegen Scorpionenstiche u. s. w. Aus den Blättern konnte indessen von W. G. Boorsma[2]) neben Gerbsäure ein nur wenig wirksames Alkaloïd abgesondert werden.

*Mallotus philippinensis.* Bei weiteren Untersuchungen der *chemischen Bestandtheile der Kamala* hat A. G. Perkin[3]) die drei durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Rottlerin erhaltenen, bei 282°, 226° und 232° schmelzenden Säuren (s. Jahresber. 1893, 101) in grösserer Menge dargestellt und aufs Neue untersucht. Sie bestehen aus Ortho- und Paranitrozimmtsäure und Paranitrobenzoësäure. Auch Paranitrobenzaldehyd befand sich unter diesen Oxydationsproducten. Auf ähnlichem Wege wurde die Paranitrobenzoësäure auch aus Harzen von hohem und niederem Schmelzpuncte erhalten und durch Oxydation der zuerst gebildeten Paranitrozimmtsäure entsteht Isorottlerin. Das Rottlerin hat die Formel $C_{33}H_{30}O_9$ bezw. $(C_{11}H_{10}O_3)_3$ und ist eine einbasische Säure $C_{32}H_{29}O_7COOH$. Kocht man Rottlerin mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so wird es zersetzt; neben harzartigen Producten entsteht eine in granatrothen Nadeln krystallisirende Substanz von der vermuthlichen Formel $C_{29}H_{26}O_6$, die in wässerigen, aber nicht in alkohol. Alka-

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 235. 2) Nederl. Tijdschr. 1895, Febr.
3) Chem. News 1895, Vol. 71. 72.

lien unlöslich ist. Verf. schlägt für diesen Körper den Namen Rottleron vor.

Focke[1]) berichtet über eine *neue Verfälschung der Kamala* mit künstlich gefärbter Stärke, und zwar scheint die Stärke wegen ihrer Structurlosigkeit und des Zusammenklebens vorher erwärmt worden zu sein. Die Form entsprach keiner Stärke europäischer Herkunft. Tschirch erkannte dieselbe als mit Fuchsin gefärbte, geröstete Scitamineen-Stärke und schliesst daraus, dass die Fälschung bereits in Asien, wahrscheinlich durch die Chinesen, stattgefunden hat.

Das Agrikulturdepartement der Vereinigten Staaten hat Untersuchungen über die Wurzel der *Mandioca* oder *Manihotpflanze von Florida* anstellen lassen, über welche Wiby[2]) berichtet. Die in tropischen Ländern wachsende giftige Varietät von Jatropha Manihot kommt in Florida nicht vor. Die Wurzel von Florida enthält 71,85 % Stärkemehl und 17,43 Zucker, dagegen nur 3,47 Albuminoïde. Rohrzucker ist reichlich vorhanden, aber nicht in solchen Mengen, dass die Wurzel zur Zuckerfabrikation verwendbar wäre. Das Departement befürwortet den Anbau in Alabama, Mississippi, Louisiana und Texas.

*Ricinus communis.* Ueber den *Ricinusöl- und Samenhandel in Indien* berichtet P. L. Simmonds[3]). In Britisch-Indien hat die Ricinusöl-Production einen grossen Fortschritt gemacht.

## Filices.

*Aspidium Filix mas.* Eine übersichtliche Zusammenstellung der seitherigen Untersuchungen über *Bestandtheile und Giftwirkung der Farnkrautwurzel* hat van Aubel[4]) veröffentlicht. Nach Ullersperger und von der Marck sammelt man das Rhizom am zweckmässigsten im August oder September, nach Nothnagel und Husemann aber kurz vor der Darstellung des ätherischen Extractes. Es sei auf der Bruchfläche grün. Die Wirksamkeit des Rhizoms hängt vom Standort ab. Die Rhizome von Wolmar, von den Ufern der Aar, vom Jura und den Vogesen sind wirksamer als die aus Italien. Nach Gerhardt soll man alte, gut entwickelte Pflanzen auswählen und sich vor Verwechselungen mit Aspidium filix femina hüten, welche nach Poulsson nur wenig wirksame Säure enthält. Neue Untersuchungen ergaben, dass das Filixrhizom seine Wirksamkeit der Filixsäure, einem ätherischen Oele, der Filixgerbsäure und einem fetten Oele verdankt. Die Filixsäure existirt nach Poulsson in zwei Formen, nämlich in der amorphen und in der krystallisirten. Die erstere allein ist wirksam. Beide Principien setzen sich nach einiger Zeit im ätherischen Auszuge zu Boden. Es ergiebt sich hieraus die Nothwendigkeit, das Extract vor der Dispensation stets gut umzuschütteln.

1) Apoth. Ztg. 1895, 15. 2) Bull. of Pharm. 1895, No. 45; Pharm. Ztg. 1894, 456. 3) Pharm. Journ. Trans. 1895 No. 1288, 756. 4) Journ. de Pharm. et de Chem. 1895, Dec.

Löst man nach Poulsson die inactive krystallisirte Säure in einem Alkali und zersetzt das entstandene Salz durch eine Säure, so wird active amorphe Säure zur Ausscheidung gebracht. Ein altes, unwirksames Extract, in welchem sich stets viel krystallisirte Säure abscheidet, kann man auf Grund dieser Eigenschaften der Säuren daher in ein wirksames verwandeln, wenn man es bis zur schwach alkalischen Reaction mit Ammoniak und dann bis zur stark sauren Reaction mit Salzsäure versetzt. Das Ammoniak bildet hierbei zugleich mit den Fettsäuren Seifen, aus denen die Säuren durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt werden, worauf sie angefeuchtetes Filtrirpapier nicht mehr passiren. Auf diese Weise kann man also eine von Fett befreite wirksame und amorphe Säure herstellen, welche leichter absorbirbar und zugleich weniger giftig ist, da Fette bekanntlich die Giftigkeit der Filixsäure erhöhen. Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, in fetten Oelen und Alkalien. — Das ätherische Oel des Filixextractes trägt nach Kobert zur Erhöhung der wurmtreibenden Wirkung wesentlich bei. Eine grosse Quantität Filixsäure für sich allein ist nicht so wirksam wie eine wesentlich geringere, aber mit ätherischem und fettem Filixöle gemischte Menge. Nach Kobert enthält das Extractum Pannae (von Aspidium athamanticum) nur ätherisches und fettes Oel und wirkt trotzdem in Dosen von 8 Gramm nach Husemann als promptes Taenifugum (Böhm hat dagegen bekanntlich aus dem Extr. Pannae einen seiner Ansicht nach wirksamen Körper isolirt, den er Pannasäure nannte) Kobert beobachtete, dass von ätherischem Oele befreites Filixextract an Wirksamkeit erheblich eingebüsst hatte; andererseits besass ein mit Alkohol (nicht mit Aether) dargestelltes Extract, welches nur sehr geringe Mengen ätherisches Oel enthielt, immer noch energische toxische Eigenschaften. Die Filixgerbsäure kommt nach Möller ebenfalls bei der wurmtreibenden Wirkung des Extractes in Betracht. Behandelt man das ätherische Extract mit Ammoniak und Salzsäure, so findet sich dieser Gerbstoff unter den ausgefällten Producten. Das fette Oel des Rhizoms wirkt insofern ungünstig ein, als es die Löslichkeit und damit die Giftigkeit der Filixsäure erhöht, während es andererseits die gute Eigenschaft hat, die innige Mischung von Filixsäure mit ätherischem Oele zu erleichtern. — Als Schlussfolgerung stellt van Aubel folgende Regeln auf: 1. Man wende nur ein sich stets gleichbleibendes Product an, welches nur die wirksamen Bestandtheile: Filixsäure und ätherisches Oel enthält. 2. Während der vorbereitenden Kur (welche nur einen Tag dauere) wie während der activen Behandlung vermeide man fette Substanzen; man ersetze das Ricinusöl durch Scammonium und Calomel. 3. Man setze die Kur niemals zwei oder drei Tage hindurch fort. Als Bandwurmmittel empfiehlt van Aubel schliesslich folgende Formel: Filixsäure (amorphe) 0,40 g, Aetherisches Filixöl 0,60 g, Zimmtöl 10 Tropfen, Gummi

6*

arab. 8 g, Dest. Wasser 96 g. Zuckersirup 50 g. Auf zweimal zu nehmen.

R. Kobert [1]) theilt hierzu mit, er habe nur behauptet, dass das Pannaextract keine Filixsäure enthält, während er die Anwesenheit der Pannasäure und deren Betheiligung an der wurmwidrigen Wirkung keineswegs bestreiten will. Im Filixextract und im Pannaextract wirken je zwei Stoffe, das ätherische Oel und eine specifische wurmwidrige Säure, beide aber würden viel weniger gut wirken, wenn sie nicht durch die Anwesenheit einer dritten Substanz, nämlich des fetten Oeles zur Lösung und besseren Vertheilung im Darm kämen und an der Resorption gehindert würden.

Einen *Vorschlag zur Verminderung der Filixvergiftungen* machte Closset [2]). Die von Poulsson vertretene Ansicht, dass die Filixsäure die Vergiftungen hervorruft, dass diese in fetten Oelen löslich ist und dass daher ein Ricinusölzusatz die Vergiftungen hervorbringe, kann als zutreffend nicht angesehen werden. Wäre sie richtig, so dürfte beim Fortlassen des Ricinusöls auch eine Vergiftung nicht mehr auftreten. Dem ist aber nicht so. Bei den vom Verf. mitgetheilten Vergiftungsfällen war nur in 20 % der Gebrauch von Ricinusöl verzeichnet. Es ist auch bisher nicht einmal möglich gewesen, eine Dosis sanans, toxica und letalis festzustellen. Die Gaben, welche Vergiftungen und Todesfälle herbeigeführt haben, schwanken zwischen 4,5—8,0 bis 10 und 27 g. Welche Schwierigkeiten aus dieser Sachlage, insbesondere auch dem Gerichtsarzt erwachsen, leuchtet ein. Er ist vorläufig nicht im Stande, die Frage des Richters „War die gereichte Gabe hinreichend, um den Tod oder die Erblindung des Patienten herbeizuführen" bestimmt zu beantworten. Aus dem Angeführten geht hervor, dass für Bandwurmkuren das Filixextract nicht mehr verwendet werden sollte, sofern ein anderes sicheres Bandwurmmittel zur Verfügung steht. Und das ist der Fall. Das von Bettelheim angegebene Verfahren führt in 95—96 % aller Fälle zum Ziel; dasselbe besteht in der plötzlichen Einwirkung eines höchst concentrirten Granatwurzeldecocts (Cort. rad. Granat. 200,0—400,0 Macera c. aqu. q. s. per 24 hor. Deinde coque ad. reman. 200) auf den durch entsprechende Vorkur krank gemachten Bandwurm. Ein solches Decoct kann wegen seiner enormen Bitterkeit nicht gut getrunken werden, es wird daher nach Bettelheim zweckmässig mittels Schlundsonde in den Magen eingeführt. Jedenfalls muss der Gerichtsarzt gegebenenfalls die Frage des Richters: „War die Verwendung des Extractum Filicis bei einer Bandwurmkur nothwendig?" verneinen.

*Polypodium incanum Sw.* Die von Panama importirten Wedel duften nach Cumarin und sollen als die Menstruation beförderndes Mittel gelten. Die einfach gefiederten Wedel haben die Ge-

1) Apoth. Ztg. 1896, 48. 2) Jubiläumsschrift des Düsseldorfer Medicinalbeamten-Vereins; durch Apoth. Ztg. 1896, 48.

stalt der einheimischen Polypodiumwedel und besitzen die Eigenthümlichkeit, sich beim Eintrocknen — ähnlich wie die Zweige der falschen Rose von Jericho und der Selaginella lepidophylla — mehr oder weniger regelmässig uhrfederartig einzurollen. In diesem Zustande werden die Wedel auch in den Handel gebracht. Wird aber ein derartiges Blatt in Wasser getaucht, so rollt es sich allmählich auf und nimmt wieder völlig die ursprüngliche Gestalt an. Es handelt sich bei diesem Zusammenkrümmen um eine rein hygroskopische Bewegung und zwar hat man bei derselben zwischen der Krümmung des Blattstieles und der Einrollung der einzelnen Blättchen zu unterscheiden. Die erstere beruht jedenfalls darauf, dass die auf der Oberseite des Blattstieles gelegenen Sclereiden sich beim Austrocknen stärker zusammenziehen, als die auf der Unterseite gelegenen. Ein Querschnitt durch diese Region des Blattstieles zeigt denn auch, dass die Zellen der Unterseite stärker verdickt und stark gebräunt sind, während die Zellen der Oberseite farblos sind. Die Einrollung der Blättchen geschieht höchst wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie bei verschiedenen xerophilen Gräsern etc. Ausserdem ist die Pflanze noch dadurch ausgezeichnet, dass nicht nur der Blattstiel, sondern auch die Unterseite der Blättchen dicht mit gebräunten Schuppen bedeckt ist, die in der Flächenansicht theils rundlich, theils mehr lanzettlich zugespitzt erscheinen [1]).

*Polystichum.* Die Befunde von physiologisch wirksamen Säuren in Aspidium Filix mas und A. athamanticum regten E. Poulsson [2]) zur Untersuchung anderer Farnkräuter an. Es gab zunächst *Asplenium filix femina* ein wenig befriedigendes Resultat, in *Polystichum spinulosum* dagegen fanden sich verschiedene active Säuren. Die zerschnittenen und getrockneten Wurzeln sammt Wedelbasen wurden mit Aether extrahirt, das Extract wurde mit verdünnter Barytlösung ausgeschüttelt und die alkalische Flüssigkeit von der grösseren Aetherschicht getrennt. Nach Entfernung des in Wasser noch gelösten Aethers mittels Luftdrucksaugers, nach Abfiltriren des dabei ausgeschiedenen Fettes und Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure bildete sich ein voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen in Aetheralkohol gelöst wurde. Bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich dicke Krystallkrusten aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aetheralkohol hellgelbe, glänzende Krystalle lieferten, die in kochendem Aceton gelöst nach dem Erkalten schöne gelbe, glänzende Nadeln, sowie kleinere, schneeweisse Nadeln ausschieden. Die beiden Krystallformen wurden durch ein Gemisch von 3 Theilen Methylalkohol und 2 Theilen Chloroform getrennt und auf diese Weise zwei Säuren mit verschiedenen Eigenschaften erhalten. Die gelbe Polystichumsäure

---

1) Chem. Ztg. 1895, 167. 2) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1895, XXXV, Heft 2 u. 3.

$C_{22}H_{24}O_9$ krystallisirt in schwefelgelben, rosettenförmig angeordneten Nadeln, die geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, in Chloroform, Aether und Benzol und Aetheralkalilösungen leicht, in Alkohol wenig, in Alkalicarbonaten unter Gasentwicklung löslich sind. Schmelzpunct 123—123,2°. Die weisse Polystichumsäure $C_{22}H_{26}O_9$ krystallisirt aus Aceton in weissen Körnern, aus Chloroform mit Methylalkohol in farblosen Nadeln. Sie ist etwas schwerer aber in den gleichen Lösungsmitteln löslich wie die gelbe Säure. Bei 150° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen auf 210° nicht verändert. Poulsson fasst sie als Dihydropolystichumsäure auf. Diese Polystichumsäuren sind beide giftig, ihre Wirkungen sind den bekannten Wirkungen der Filixsäure durchaus analog. — Aehnliche Säuren wie die bisher gefundenen, werden sich nach Ansicht Poulsson's wahrscheinlich noch in vielen anderen Farnkräutern nachweisen lassen. *Aspidium angulare Kit., Aspidium aculeatum Siv., Asplenium Filix femina Bern., Allosurus crispus Bernh.* und *Struthiopteris germanica Willd.* lieferten alle beim Ausziehen mit Aether oder Chloroform, Ausschütteln des grüngefärbten Auszuges mit Alkalien und Ansäuern der alkalischen Lösung flockige Niederschläge, deren Menge aber zu gering war, um eine weitere Beurtheilung zuzulassen.

## Fungi.

Ueber das *Vorkommen von Chitin in einigen Pilzen* berichtet E. Gilson [1]). Ausser A. campestris enthielten noch Chitin: Amanita muscaria, Cantharellus cibarius, Hypholoma fasciculare, Polyporus officinalis, P. fumosus, Russula, Boletus, Tricholona, Bovista und Claviceps purpurea.

Ueber die *Vertheilung zuckerartiger Stoffe in Boletus edulis und Boletus aurant. Bull.* giebt Em. Bourquelot [2]) näheren Aufschluss. Verfasser fand in einem Kilo untersuchter Substanz:

| | Trehalose | Mannit | Glykose |
|---|---|---|---|
| Bolet. aurant: | | | |
| Fuss | 5,77 | 6,29 | 0,31 |
| Hut | 4,06 | 3,97 | 0,37 |
| Hymenium | 0. | 0. | 0. |
| Bolet. edulis: | | | |
| Fuss | 24,5 | 0. | 0,77 |
| Hut | 13,8 | 0. | 0,74 |
| Hymenium | 0. | 0. | 0. |

Der Fuss ist hiernach augenscheinlich das Organ, in welchem sich die Zuckerarten als Reservestoffe zur Sporenbildung anhäufen, während das Hymenium dasjenige ist, in welchem sie zur Zeit der Sporenbildung verbraucht werden. Will man daher Trehalose z. B. aus Boletus edulis darstellen, so empfiehlt es sich vorher

1) Compt. rend. T. 120, 1000. 2) Bullet. de la Soc. mycolog. T. VIII. Fasc. I. S. 13.

das Hymenium zu entfernen, erstens, weil dasselbe nichts von dieser Substanz enthält, zweitens, weil die Krystallisation dieser Zuckerart durch die in demselben reichlich enthaltenen löslichen organischen Stoffe, hauptsächlich Fette, wesentlich beeinträchtigt wird.

E. Winterstein [1]) berichtete über *Kohlenhydrate aus Polyporusarten.* Aus *Pol. betulinus* wurde ein Kohlenhydrat der Formel $C_6H_{10}O_5$ erhalten, welches Verf. als Paraisodextran bezeichnet. Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure liefert es Traubenzucker. In Wasser und kalten verdünnten Säuren ist es unlöslich, von concentr. Säuren und verdünnten fixen Alkalien wird es allmählich gelöst. — Aus *Pachyma Cocos* erhielt W. eine amorphe, weisse Substanz von ähnlichen Eigenschaften, die Pachymose, welche bei der Hydrolysirung ebenfalls Traubenzucker liefert. Von der gewöhnlichen Cellulose unterscheiden sich beide dadurch, dass sie in verdünnten Laugen löslich sind. Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure zeigt nur die erstere Substanz, das Paraisodextran.

Ueber die *chemische Zusammensetzung von Pachyma Cocos und Mylitta lapidescens;* von E. Winterstein [2]). Verf. fand in zwei Proben Pachyma Cocos: Proteïnstoffe 0,56 bezw. 1,00, chitinähnliche Substanz 0,60 bezw. 1,00, Aetherextract 0,35 bezw. 0,42, Asche 0,35 bezw. 0,25, Wasser 16,86 bezw. 12,09, Traubenzucker 1,40 bezw. 1,13, „Pilzcellulose" 2,25 bezw. 3,24, Pachymose 76,21 bezw. 79,84 %; — in Mylitta lapidescens: Proteïnstoffe 2,36, chitinähnliche Substanz 0,91, Aetherextract 0,10, Asche 0,20, Wasser 4,56, „Pilzcellulose" 2,80, Saccharocolloïde 88,98 %.

Bei seinen Arbeiten über die *Zuckerarten, welche in verschiedenen Pilzen enthalten sind,* hat Em. Bourquelot [3]) aus Lactarius volemus (Agaricus lactifluus) einen krystallinischen Stoff *Volemit* abgeschieden, welcher dem Mannit ähnlich erscheint. Zur Darstellung des Volemits füllt man in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben 500 g des getrockneten und zerschnittenen L. volemus und giesst 2 l 85 %igen Alkohol darauf. Man erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Kochen, lässt 5 Minuten kochen und giesst den Alkohol heiss ab. Den Rückstand zieht man in gleicher Weise noch mit 1 l Alkohol aus und presst ihn schliesslich sorgfältig ab. Die gemischten erkalteten Alkoholauszüge werden filtrirt und bis zur Sirupdicke eingedampft. Der so erhaltene klare Sirup wird mit kochendem 95 %igen Alkohol extrahirt und diese alkoholische Lösung zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach einigen Tagen hat sich der Volemit in Form kugelförmiger Conglomerate am Boden des Gefässes angesetzt. Nach der Reinigung stellt der Volemit feine nadelförmige Krystalle dar, welche kein Wasser enthalten und bei 140—142° schmelzen (E. Fischer, welchem das Präparat zur Prüfung vorge-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 774. 2) Arch. d. Pharm. 1895, 398.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895 No. 9.

legt wurde, giebt den Schmelzpunct bei 141—142° an). Bei höherem Erhitzen bräunt sich die Masse und giebt schliesslich Wasser und Caramel. Volemit ist sehr leicht in Wasser löslich, wenig in kaltem Alkohol. Die wässrige Lösung dreht das polarisirte Licht um ca. 2° nach rechts. Volemit reducirt Fehling'sche Lösung nicht, verhält sich also in dieser Beziehung wie Mannit. Durch Bierhefe wird er nicht zur Gährung gebracht. Wie andere Zuckerarten verhindert er die Fällung von Kupferoxyd durch Alkohole und bildet wie Mannit und Dulcit einen bläulichen Niederschlag in ammoniakalischer Kupfersulfatlösung. Die Ueberführung in krystallinische Nitroverbindungen oder Acetate ist bisher noch nicht gelungen. Dagegen giebt Volemit ähnlich dem Mannit mit Aethyl- und Benzylaldehyd gut krystallisirende Acetale.

E. Fischer[1]) fand die Formel des Volemits zu $C_7H_{16}O_7$. Es handelt sich also um den zweiten natürlich vorkommenden Heptit. Der Schmelzpunct des viermal aus Alkohol umkrystallisirten Zuckers lag zwischen 149—151°. Das Oxydationsproduct des Volemits, die Volemose, bildet einen dicken Sirup, den Verf. aus Mangel an Material nicht weiter reinigen konnte.

Von den *löslichen Fermenten, welche in reifen Exemplaren von Aspergillus niger aufgefunden worden sind*, verdienen nach Em. Bourquelot[2]) folgende besondere Beachtung: 1. Invertin (sucrase), spaltet Rohrzucker in Glykose und Lävulose. 2. Maltase bildet das Hydrat der Maltose und verwandelt dieselbe in Glykose. 3. Trehalase verwandelt die Trehalose, einen Reservestoff des Pilzes, vor der Bildung der Sporen in assimilirbare Glykose. 4. Emulsin, von Gérard 1893 in Penicillium glaucum nachgewiesen. 5. Inulase verwandelt Inulin in Lävulose. 6. Diastase und 7. von proteïnhaltigen Fermenten das Trypsin und Pepsin. Endlich besitzt auch Aspergillus die Eigenschaft, die Gelatine zu verflüssigen. Der hauptsächlichste Nährstoff des Schimmelpilzes ist die Trehalose, sie wird von ihm selbst erzeugt und durch die Trehalase assimilationsfähig gemacht. Die grosse Anzahl der Fermente beweist, dass es kaum ein Medium geben dürfte, in welchem der Aspergillus nicht leben könnte. Im Allgemeinen lassen sich die Fermente in zwei Kategorien theilen, nämlich in solche, welche die Nährstoffe des Substrates umwandeln und solche, welche die vom Pilz erzeugten Kohlenhydrate u. s. w. assimilationsfähig machen.

*Claviceps purpurea.* C. C. Keller (s. Jahresber. 1894, 17) fand von 5 verschiedenen Handelssorten der Reihe nach am gehaltvollsten: 1. Russisches, 2. Oesterreichisches, 3. Spanisches, 4. Deutsches und 5. Schweizerisches Mutterkorn. Um eine weitere Bestätigung der Keller'schen Resultate zu erlangen und ferner eine Aufklärung darüber herbeizuführen, inwieweit die Behandlung bei der Trocknung sowie die ganze Beschaffenheit der Droge selbst den Gehalt des die Wirksamkeit bedingenden Cornutins

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 1973. 2) Bull. de la Soc. mycol. de France. T. IX, 230.

beeinflusst, haben Caesar u. Loretz[1]) die im Handel hauptsächlich vorkommenden, eine regelmässige grössere Production ergebenden Mutterkornsorten 1894er Ernte und zum Vergleich bezw. zur Feststellung der Gehaltsverminderung während der Lagerung eine Sorte 1893er Ernte zu entsprechenden Versuchen benutzt. Zur Feststellung des Gehaltes in den verschiedenen Entwicklungsstadien wurden aus jeder einzelnen Sorte die kleineren, sowie die grössten, voll entwickelten Sorten ausgewählt und, um den Einfluss der Trocknungsart klar zu legen, theilweise einer scharfen Austrocknung auf der Darre bei durchschnittlich 40° R., theilweise einer Austrocknung über Kalk unterworfen. H. Beckurts hat die Prüfungen auf den Cornutingehalt nach der Keller'schen Methode ausführen lassen und wurden bei je zweimaliger Bestimmung folgende Durchschnittsresultate erhalten:

| | Trocknungsart | Cornutingehalt | Fettgehalt |
|---|---|---|---|
| | | in Procenten | |
| I. a. 1894er Russisches Mutterkorn ausgesucht gross | über Kalk | 0,198 | 17,7 |
| b. 1894er do. ausgesucht gross | b. 40° R. a. d. Darre | 0,179 | 25,1 |
| c. 1894er do. natur. kleinst. | über Kalk | 0,200 | 17,4 |
| d. 1894er do. natur kleinst. | b. 40° R. a. d. Darre | 0,196 | 21,6 |
| II. e. 1894er Oesterreich. Mutterkorn ausgesucht gross | über Kalk | 0,192 | 30,0 |
| f. 1894er do. ausgesucht gross | b. 40° R. a. d. Darre | 0,174 | 30,1 |
| g. 1894er do. natur. kleinst. | über Kalk | 0,200 | 21,4 |
| h. 1894 do. natur. kleinst. | b. 40° R. a. d. Darre | 0,200 | 30,6 |
| III. i. 1894er Spanisches Mutterkorn ausgesucht gross | über Kalk | 0,140 | 23,7 |
| k. 1894er do. ausgesucht gross | b. 40° R. a. d. Darre | 0,132 | 26,2 |
| IV. l. 1894er Deutsches Mutterkorn (Bayern) ausgesucht gross | über Kalk | 0,135 | 20,6 |
| m. 1894er do. (Bayern) ausgesucht gross | b. 40° R. a. d. Darre | 0,125 | 28,9 |
| n. 1894er do. (Bayern) natur. kleinst. | über Kalk | 0,153 | 23,0 |
| o. 1894er do. (Bayern) natur. kleinst. | b. 40° R. a. d. Darre | 0,150 | 29,3 |
| p. 1894er do. (Sachsen) ausgesucht gross | über Kalk | 0,102 | 20,8 |
| q. 1894er do. (Sachsen) ausgesucht gross | b. 40° R. a. d. Darre | 0,105 | 28,8 |
| r. 1893er do. (Bayern) ausgesucht gross. | b. 40° R. a. d. Darre | 0,108 | 27,6 |

Die Resultate stimmen mit den Keller'schen bezüglich dessen Werthbeurtheilung der einzelnen Handelssorten gut überein und

1) Handelsber. 1895, Sept.

ist darnach dem Russischen und Oesterreichischen Mutterkorn bezüglich der Wirksamkeit unter allen Umständen der Vorzug zu geben. Mit dem geringsten, nach den verschiedenen Sammlungsdistrikten sehr differirenden Cornutingehalt erwies sich das deutsche Mutterkorn, und ergab sich auch die weitere Thatsache, dass die naturelle, kleinstückige Waare durchweg einen höheren Gehalt besitzt als die ausgesuchten, besonders gross entwickelten Sorten. Der höhere Fettgehalt des bei 40° R. gegenüber dem vermittels Kalk getrockneten Mutterkorn ist wohl auf den im ersteren Falle geringeren Feuchtigkeitsgehalt zurückzuführen, wodurch dann naturgemäss der Procentgehalt an Fett der völlig trocknen Waare ein entsprechend höherer ist. Zieht man dann weiter diesen verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt der zur Prüfung verwendeten Proben in Betracht, so würde der Gehalt an Cornutin der mit Kalk behandelten Waare bei einer gleich völligen Austrocknung ein entsprechend noch höherer sein und ist es demnach geboten, für eine rationelle Conservirung des Mutterkorns die Austrocknung nicht durch künstliche Wärme, sondern über Kalk zu bewirken. Diesen Ergebnissen entsprechend bringen Caesar & Loretz nur die gehaltvollste, über Kalk abgetrocknete Russische oder Oesterreichische Waare zur Ablieferung. Man wird dazu übergehen müssen, nicht mehr den Schwerpunkt auf die Grösse und das imponirende Aussehen des Mutterkorns zu legen, sondern der inneren Beschaffenheit desselben in erster Linie Rechnung zu tragen, da nur diese den wirklichen Werth dieser Droge bedingt und die Zuverlässigkeit der Wirksamkeit verbürgt.

Eine *Werthbestimmung von Mutterkornsorten* hat auch Dohme [1]) ausgeführt. Seine Untersuchungen beschränkten sich auf die relativen Mengen des Cornutins. Er fand, dass deutsches Mutterkorn durchschnittlich 0,15 %, russisches 0,18 % und spanisches 0,29 % Cornutin enthält. Wenn der als Cornutin bezeichnete Stoff wirklich den wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns darstellt, so wäre darnach das spanische Product als das werthvollste zu bezeichnen.

*Secale cornutum von den canarischen Inseln* giebt nach den Untersuchungen von Umney [2]) eine grössere Menge Extractivstoff (17 %) an Wasser ab als belgisches und russisches (13 bis 15 %) und kommt darin mit dem spanischen überein. Eine genauere Analyse wird in Aussicht gestellt.

Nach Tanret [3]) sind die *Mutterkornalkaloide*, welche man bisher für verschieden gehalten und mit den Namen Ergotin, Ekbolin, Ergotinin, Pikrosklerotin und Cornutin bezeichnet hat, alle *identisch mit Ergotinin.* Zum Beweise dafür bringt Tanret folgende Auseinandersetzungen: I. Wenzell hatte

1) Pharm. Rundsch. New-York 1895, 203. 2) Pharm. Journ. Tr. 1895, 546. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, durch Pharm. Centralh. 1895, 403.

1865 im Mutterkorn zwei Alkaloide entdeckt, die er Ergotin und Ekbolin benannte; letztere waren aber nach Untersuchungen anderer Forscher noch keine reinen Producte von constanter Zusammensetzung. — II. Zehn Jahre später entdeckte Tanret ein Alkaloid, welches nicht die Eigenschaften des Wenzell'schen Ergotins hatte und von ihm als „Ergotinin" bezeichnet wurde. Einige Monate später fanden Dragendorff und Podwissotzki einen Farbstoff im Mutterkorn, das Sklererythrin, und betrachteten das Ergotinin als ein Gemisch von Sklererythrin mit anderen unbekannten Körpern. Bekanntlich zeigt aber das Sklererythrin in alkalischer Lösung eine schön purpurrothe Farbe, während Ergotinin farblos ist und mit Alkalien überhaupt keine Farbenreaction giebt. Hingegen giebt Ergotinin mit Aether und verdünnter Schwefelsäure (1:8) eine gelbrothe Färbung, die rasch in Violett und Blau übergeht. — III. Da also das Ergotinin Tanret kein Sklererythrin enthalten konnte, suchten Dragendorff und Podwissotzki in ihrem Farbstoff Sklererythrin ein Alkaloid zu finden, und entdeckten auch wirklich ein spurenweise darin vorkommendes Alkaloid, welches sie Pikrosklerotin benannten, welches sich aber bald nach Feststellung anderer Forscher als Ergotinin erwies. — IV. Demgemäss sind bis jetzt Ekbolin, Ergotin und Pikrosklerotin als identisch mit Ergotinin zu betrachten, und kommen wir jetzt zum Cornutin. 1893 stellten Gehe & Co. in Dresden „Ergotinin Tanret" dar und sprach sich Kobert (damals noch Assistent) in einem Briefe äusserst befriedigt über die ausserordentlich energische Wirkung desselben aus. Darauf beschäftigte er sich selbst mit dem Mutterkorn und entdeckte im folgenden Jahre drei neue Körper: Ergotinsäure, Sphacelinsäure und ein neues Alkaloid, welches er Cornutin nannte. Das Ergotinin bezeichnete er als einen unwirksamen Körper und schrieb er die von Aerzten gefundene blutstillende Wirkung auf eine Verunreinigung mit Cornutin. Nun giebt aber Kobert selbst zu, dass sein Cornutin kein chemisch, sondern nur ein physiologisch reiner Körper und wahrscheinlich noch von anderen Alkaloiden begleitet sei, und Tanret zeigte, dass das Cornutin nur ein mehr oder weniger verändertes Ergotinin war und deshalb auch die Ergotininreaction gab. — V. Ebenso meint Keller, dass Ergotinin, Pikrosklerotin und Cornutin mit einander identisch seien; besser aber hätte er nach Tanret's Meinung sagen können, dass die beiden letzten Körper weiter nichts, wie mehr oder weniger verändertes Ergotinin sind. Keller schlägt den Namen „Cornutin" als Bezeichnung für das Alkaloid des Mutterkorns vor, welcher Meinung sich Tanret nicht anschliessen will, weil es nicht angehe, dass ein reiner gut charakterisirter Körper seinen Namen verlieren soll, um den des Productes seiner Veränderung anzunehmen, und soll der Name Ergotinin für das reine und krystallinische Alkaloid bleiben, welches er schon vor 19 Jahren entdeckt habe. VI. Zum Schlusse erwähnt Tanret noch einige Puncte, in denen er mit Keller nicht übereinstimmt. So z. B. hat das Ergotinin

nach Keller eine schwache, aber deutlich alkalische Reaction. Nach Tanret reagirt ein reines, mehrmals umkrystallisirtes Product neutral und hat das salzsaure Ergotinin die Formel $C_{70}H_{40}N_4O_{12}.HCl$.

Ueber das *Mutterkorn von Molinia coerulea Mönch;* von C. Hartwich[1]). Die Sclerotien von Claviceps microcephala auf Molinia coerulea sind, wie die der Claviceps purpurea, von blauschwarzer Farbe, ebenfalls meist hornförmig gekrümmt, bis 1,5 cm lang, bis 2,0 mm dick. Zahlreiche Sclerotien bleiben klein, so dass sie aus den Spelzen kaum herausragen. Auf dem Querschnitt zeigen sie eine dunkelgefärbte Rindenschicht und im Inhalt der Hyphen reichlich Oeltröpfchen. Das Gewebe ist weiter nach innen weniger dicht, wie bei Cl. purpurea, man kann die einzelnen Hyphen eine Strecke weit verfolgen, so dass man hier von einem Pseudoparenchym nicht reden kann; im Centrum findet sich oft eine kleine Höhlung, in welche die Hyphen hineinragen. Die gepulverten Sclerotien wurden nach der Keller'schen Vorschrift mit Petroläther extrahirt und dadurch 31,45 % eines Oeles erhalten (bei Claviceps purpurea nach Keller: 18,3—39,6 %). Die zuerst extrahirten Partien waren völlig farblos, die späteren gelblich, so dass das ganze Oel von schwach gelblicher Farbe ist. Ebenso wie Keller konnte Verfasser sich überzeugen, dass mit dem Petroläther dem Pulver nur ganz minimale Spuren des Alkaloids entzogen werden, obschon die Extraction absichtlich mindestens zwei Wochen lang fortgesetzt wurde. Das entfettete Pulver wurde nach der Keller'schen Vorschrift auf Cornutin verarbeitet, indessen war es nöthig, wiederholt mit Aether zu extrahiren, da das Pulver sich nicht so zusammenballte, wie Keller es beschreibt. Es wurden erhalten 0,8101 % freilich nicht ganz reines, aber deutlich krystallinisches Alkaloid. Die grösste von Keller beobachtete Alkaloidmenge betrug 0,245 % (bei russischem Mutterkorn), gewöhnlich erheblich weniger (0,095 % schweizerisches — 0,225 % österreichisches Mutterkorn). Der Pilz von Molinia enthielt also mehr als die dreifache Menge Alkaloid gegenüber dem gewöhnlichen Mutterkorn, und es ist wohl verständlich, dass das Gras, wenn er reichlich vorkommt, schwere Erkrankungen beim Vieh hervorrufen kann. Das Alkaloid gab die Blaufärbung mit concentrirter Schwefelsäure sehr deutlich, weniger deutlich war, da wie gesagt das Alkaloid nicht ganz rein war, die von Keller angegebene Reaction mit Schwefelsäure und Eisenchlorid. Die Farbe war eine nicht sehr reine, etwa bräunlich-rothgelb, der Rand wurde bläulich. Immerhin ist an der Identität mit Cornutin kein Zweifel. Von dem Versuch, den Pilz auch auf den zweiten toxikologisch besonders wichtigen Bestandtheil, die Sphacelinsäure, zu untersuchen, musste bei der geringen Menge des Materiales (4,45 g Mutterkorn) und der Umständlichkeit der Darstellung Abstand genommen werden, und Verfasser beschränkte sich darauf, den Rückstand von der Alkaloidextraction noch zum Nachweis des

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 13.

Sclererythrins zu verwenden. Zu diesem Zweck wurde der Rückstand mit Schwefelsäure sauer gemacht und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Auszug zeigte dieselbe orangerothe Farbe wie beim Mutterkorn und dasselbe Spectrum (ein deutliches Band zwischen D und E, ein zweites Band zwischen b und F und ein schwaches Band zwischen F und G). Beim Schütteln mit alkalischen wässerigen Flüssigkeiten ging der Farbstoff mit schön violetter Farbe in die wässerige Flüssigkeit über. Es ist danach kein Zweifel, dass der Farbstoff ebenfalls Sclererythrin ist.

Chatin hat weitere Mittheilungen über das *Vorkommen von Trüffeln im Mittelmeergebiete* gemacht. Die Angabe, dass solche in Marokko fehlen, wird nach neueren Untersuchungen hinfällig. Ganz in der Nähe von Tanger kommt eine von den Arabern als Trelfa bezeichnete, besonders von den Israeliten viel gegessene besondere Art mit russfarbigem Periderm, weissem, nach der Reife grau gelblichem, marmorirtem Fleische und runden Sporen vor, der Chatin den Namen *Terfezia Goffartii* gegeben hat. Bei Casablanca wird ebenfalls eine Trüffelart gesammelt, die nach Chatin eine Varietät von Terfezia Leonis ist. Zu dieser Species gehören auch die weissen Trüffeln von Sardinien, die bei Cagliari und Sassari im Frühjahr gesammelt werden, aber, mit Ausnahme von sehr trockenen Jahren, selten sind. Die Nährpflanze von Terfezia Leonis ist in Marokko und Sardinien ebenso wie in Algier und Kleinasien Helianthemum guttatum, von Terfezia Goffartii eine Art Erodium[1]).

Weitere Beiträge zur *Kenntniss der Badjaga* (s. Jahresber. 1894, 98) lieferte L. Traxler[2]). Die präparirten Kieselnadeln besitzen nicht die Wirksamkeit, wie die Badjaga selbst, da sie durch Vereinigung von 10 Nadeln in letzter eine Dicke von 0,03 bis 0,05 mm besitzen, während die präparirten nur 0,016 mm betragen. Von den Spongillen sind die Ljubomirskia-Arten erwähnenswerth, welche im Baikalsee massenhaft vorkommen und in Irkuzk zum Reinigen und Polieren von Kupfer-, Messing- und Silbergeräthen benutzt werden. Diese Arten enthalten nicht die bei der Darstellung der Spiculae nach C. Mann hinderlichen, runden Körperchen und eignen sich ganz besonders zur Gewinnung der Kieselnadeln, namentlich die Ljubomirskia baicalensis Pallas, welche riesige strauchartige Kolonien und dicke verzweigte Skelettnadeln, die wieder an den Enden mit Stacheln bedeckt sind, bilden. In Salpetersäure zerfallen sie sehr leicht. Die drastischen Wirkungen der schwedischen Schlammbäder „Gyttgebad", welche auch in mehreren Badeorten Russlands therapeutische Anwendung finden, deuten darauf hin, dass in den betreffenden Gewässern Schlammarten mit starkstacheligen Skelettgebilden vorkommen müssen. Die physiologische Wirkung solcher Schwämme wird gewöhnlich den Diatomeen zugeschrieben; bei den Unter-

---

1) Compt. rend. T. 121, 122. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 793.

suchungen ähnlicher Sedimente aus Ungarn fand Verf. jedoch, dass in ihnen viel reichlichere Mengen von Kieselnadeln als Diatomeen anzutreffen sind.

*Pilzvergiftungen* geschehen in Schlesien und Posen sehr oft durch den dem echten Champignon ähnlichen Giftchampignon, *Agaricus (Amanita) bulbosus* oder *phalloides*, der ebenso schmackhaft wie der echte Champignon ist und seine giftige Wirkung erst nach Eintritt der Speisen in den Darmcanal äussert. Die Vergifteten sterben meist unter furchtbaren Qualen, und ähnelt das Gift dem besonders im Fliegenpilze vorkommenden Muscarin, wirkt aber weit energischer wie dieses. Es soll nach Silbermann ein Fermentgift sein, welches durch Zersetzung des Blutes Verstopfung der feinen Gefässe hervorruft. Als Gegenmittel wurde schon im Anfang dieses Jahrhunderts Zwiebel- oder Knoblauchsaft mit einigen Tropfen Aether empfohlen; als Antidotum gegen Muscarin bezeichnet man bekanntlich Atropin. — Weiter wird nach der Südd. Apoth.-Ztg. auf eine *Verwechselung der Trüffel mit Scleroderma vulgare Fries,* auch *Lycoperdon aurantiacum Bull.* genannt, hingewiesen. Dieser in Schlesien, Böhmen, Ost- und Westpreussen nicht selten vorkommende Pilz wird, obwohl er schon im Aeusseren von der Trüffel unschwer zu unterscheiden ist, gar nicht selten auf den Märkten für echte Trüffel angeboten und gekauft. Als Hauptkennzeichen des Scleroderma gilt der beim Durchschneiden erscheinende tiefschwarze Inhalt des Innern, der scharf umschrieben wird von einem etwa 2 mm breiten, weissen Rande [1]).

Tappeiner[2]) berichtet über die im August und September 1894 *in München vorgekommenen Schwammvergiftungen.* Es kamen solcher Fälle nicht weniger als 18 zur Kenntniss der Behörden, darunter fünf mit tödtlichem Ausgang. In keinem dieser Fälle hat mit Gewissheit die Art des genossenen Pilzes ermittelt werden können, aber die Sectionen der Verstorbenen und sonstige Anzeichen des Vergiftungsverlaufes lassen darauf schliessen, dass in allen Fällen der sogenannte falsche Champignon oder Knollenblätterschwamm *Agaricus bulbosus* oder *Amanita phalloïdes* die Ursache gewesen sei. Dieser Pilz findet sich in der Umgegend von München an verschiedenen Standorten. Als Merkmal der Schwammvergiftungen stellte Tappeiner eine Fettdegeneration und Fettinfiltration der Leber fest, wie sie sonst bei acuter Phosphorvergiftung und bei chronischer Alkoholvergiftung vorzukommen pflegt.

## Gentianaceae.

Den *Farbstoff des Enzians* will E. V. Horell[3]) entdeckt haben, nach seiner Ansicht ist er Quercitrin oder ein Zer-

1) Durch Pharm. Centralh. 1895, 633. 2) Münch. Med. Wochenschr. 1895, No. 7. 3) Druggists Circular XXXIX, 127.

setzungsproduct desselben. Jedenfalls ist die betreffende Substanz ein Glykosid, dessen Lösung neutral reagirt. Mit Bleiacetat giebt der Farbstoff einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist; Silbernitrat und Goldchlorid werden von ihm reducirt; mit Eisenchlorid giebt er eine dunkelgrüne Färbung und seine ammoniakalische Lösung wird am Licht braun.

*Swertia Chirata Gris.* Ueber eine neue, allerdings leicht erkennbare *Verwechslung der Chiretta* berichtet J. S. Ward[1]). Die losen, nicht gepresst verpackten, etwas mehr als 2 Fuss langen Bündel machen aus einiger Entfernung den Eindruck von frisch getrockneten Spitzen von Sarothamnus scoparius. Jede Pflanze ist vollständig, Wurzel und Stamm intact, Blätter meist fehlend, mit einigen dünnen Stielen, Büscheln von gestielten Blüthen, Blumenkronen und Kelchen, sowie drusigen Haaren gemengt. Die verästelten Stiele sind unten $^1/_8$ bis $^1/_4$ Zoll dick, holzig, viereckig, gefurcht, glatt, an dem Puncte, von dem die Zweige ausgehen, leicht knotig; die Längsfurchen setzen sich auf der Wurzel fort, die zahlreiche feine Wurzelchen trägt; die Blätter sind gegenständig, herablaufend, Zweige aufrecht oder einen spitzen Winkel mit dem Stamme bildend, die äussersten Triebe ausserordentlich dünn. Es handelt sich um die Acanthacee Andrographis paniculata Nees, die in ganz Indien von Lucknow und Assam bis Ceylon vorkommt und in Vorder- und Hinterindien cultivirt wird. Es ist eine einjährige Staude mit glatten, länglich lanzettlichen Blättern, schlaffen Blüthentrauben und fast glatter Samenkapsel. (Die weitere Beschreibung s. unter Acanthaceae, S. 20). Die Pflanze bildet den Hauptbestandtheil der den Namen Alin führenden indischen Volksmedicin, zu deren Herstellung der ausgepresste Saft der Blätter mit Gewürzen gemischt, in der Sonne getrocknet und in Kugeln geformt wird. Man wendet diese als Hausmittel bei Kindern gegen Leibschmerzen, Appetitverlust, auch bei Erwachsenen gegen Dyspepsie, Dysenterie und allgemeine Schwäche an. Die Pflanze wird vielfach mit Chiretta verwechselt und führt auch geradezu den Namen Indian Chiretta, doch kommt sie getrocknet nicht in den Handel. Der Geschmack ist nicht so widrig wie die der echten Chiretta. Dass auch von den älteren Verwechslungen der Chiretta hier und da noch einige im englischen Drogenhandel vorkommen, hebt Ward hervor. Die Verwechslung mit Rubia cordifolia und mit der von Bitterstoff ganz freien süssen oder Mitha Chiretta, Ophelia angustifolia Don., ist ihm selbst einige Male vorgekommen. Dagegen scheint die nach Dymock in Indien an Stelle von Chiretta, wenn diese selten ist, gesammelte kleine oder Chota Chiretta, die übrigens unserem Tausendgüldenkraut ähnlicher als der Chiretta ist, bisher nicht nach Europa gekommen zu sein.

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, Sept. 7, 197.

## Hamamelidaceae.

*Liquidambar styraciflua.* Ueber die *Herkunft und Abstammung des amerikanischen Storax* bestehen grosse Differenzen. So wird von Hartwich und Fischer in dem Commentar zum Deutschen Arzneibuch Westindien als Heimath des Balsams angegeben, während alle übrigen Pharmakognosten die mittleren und südlichen Staaten der nordamerikanischen Union, Mexiko und die angrenzenden centralamerikanischen Staaten als solche nennen. Weitere Differenzen bestehen darüber, ob der Storax eine spontane Exsudation sei oder der verwundeten Rinde entquillt. Karl Mohr[1]) berichtet nunmehr auf Grund eigener Anschauungen über die Balsamgewinnung. Derselbe fand im Staate Mississippi die als Sweet gums oder Amberbäume bezeichneten Bäume, die nach dem landesüblichen Verfahren behufs der Abtödtung „gegürtelt", d. h. einige Fuss über dem Boden in einem etwa 8 Zoll breiten Gürtel vollständig durch tief in das Splintholz eindringende Axthiebe der Rinde beraubt wurden. Das Harz entquoll dem Stamm da, wo Rinde und Holz sich berühren, in dicken, wasserhellen Tropfen, die allmählich erstarren. Es scheint ausschliesslich dem jüngsten Splintholze zu entstammen, da in der Rinde harzabsondernde Gänge und Behälter nicht zu existiren scheinen, doch sind zufällige Höhlungen in der Rinde nicht selten mit Harz angefüllt. Der Storax stellt eine weissliche, von bräunlichen oder fahlgelben Flecken oder Streifen selten durchzogene, dem Tolubalsam in Consistenz ähnliche, feste Masse dar, hat muschligen, matt glänzenden Bruch, erweicht in der Hand und schmilzt bei 50° zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit. Im Frühjahr geben die Bäume kein Harz, auch fehlt im Frühjahr und Hochsommer der Rinde der balsamische Geruch. Man wird hiernach nicht mehr zweifeln, dass der amerikanische Storax des Drogenhandels aus den Südstaaten der Union stammt. Das Harz dient als sog. Chewing gum, wird auch in wässrigem Absud oder alkoholischer Lösung bei Katarrhen und Verschleimung und äusserlich, mit Fett zusammengeschmolzen, als Wundbalsam verwendet.

## Hydrophyllaceae.

Ueber *Eridictyon glutinosum,* die Yerba santa von Californien, wo die Pflanze auf trockenen Hügeln des südlichen und westlichen Theiles des Staates wächst, hat Ritter[2]) eine Arbeit geliefert, der zahlreiche Abbildungen beigefügt sind. Die aromatisch riechenden Blätter sind besonders als Geschmackscorrigens für Chinin neuerdings viel empfohlen. Die Gattung umfasst nur vier Species. Eriodictyon glutinosum erreicht eine Höhe von 5—6 Fuss; die Blätter sind abwechselnd gestellt, 3—6 Zoll lang, läng-

1) Amer. Rundsch. New-York 1895, 57. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 565.

lich lanzettlich, an der Basis sich verschmälernd, scharf zugespitzt, unregelmässig gesägt und mit straffen Zähnen besetzt. Ausnahmsweise sind die Blätter ganzrandig. Die obere Fläche der Blätter ist grün, glatt und durch eine harzige Ausschwitzung klebrig, die Unterfläche schön reticulirt und zwischen dem Netzwerk von dicht gedrängt stehenden verfilzten Haaren weiss. Das Gewebe des Blattes ist lederartig. Die Hauptnerven, die sich von der Mittelrippe gegen den Rand hin erstrecken, gehen meist abwechselnd von jeder Seite ab und anastomosiren am Rande, wobei sie einen wellenförmigen deutlichen Nerv bilden, von dem aus kurze Nerven zu dem Blattrande verlaufen und in einem straffen Zahne endigen. Der Rand des getrockneten Blattes ist leicht umgerollt, besonders am Grunde. Die Blumenkrone ist röhrig trichterförmig, $^1/_2$ Zoll lang und drei Mal so lang wie der mit zerstreuten Haaren besetzte Kelch. Ein Fluidextract ist in der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten officinell; ein aus der Pflanze bereiteter Sirup, bei bitteren Mixturen viel gebraucht, führt den Namen Sirupus corrigens. Man raucht die Blätter wie Tabak als Antiasthmaticum. Im Uebrigen gelten diese an der Pacificküste als Mittel gegen alle Brustaffectionen. Bezüglich der Structur des Blattes und des Blattstieles verweisen wir auf die der Originalarbeit beigefügten Abbildungen. Es finden sich dreierlei Haare, auf der oberen Fläche des Blattes und auf den Blattnerven kurze, vielzellige Drüsenhaare, auf der Unterfläche theils sehr lange, theils etwas dickere Wollhaare. Das aus mehreren Reihen bestehende Palissadengewebe der Blattspreite enthält Calciumoxalatkrystalle. — Die wirksame Substanz der aromatischen, süsslich schmeckenden Blätter ist wahrscheinlich in dem Harz enthalten. Eine chemische Untersuchung der Blätter hat ergeben: zwei Harze, von welchen das eine in Alkohol, das andere in Aether löslich war, einen in Wasser löslichen Bitterstoff, Gummi, Tannin, ein fettes und ein ätherisches Oel. Aus dem Fluidextract setzt sich eine zuckerartige und eine krystallinische Substanz ab.

### Hypericaceae.

*Hypericumroth,* der Farbstoff gewisser Zellen der Blumenblätter von *Hypericum perforatum,* ist durch Wolff[1]) neuerdings spectroskopisch geprüft worden, wobei sich herausstellte, dass das Absorptionsspectrum des Farbstoffes in alkoholischer Lösung grosse Aehnlichkeit mit dem des Oxyhämoglobins zeigt. Absorptionsband $\alpha$ des Hypericumrothes in alkoholischer Lösung liegt zwischen $\lambda$ 606—570, Absorptionsband $\beta$ zwischen $\lambda$ 558—544, während die allmählich zunehmende Absorption nach dem brechbaren Ende des Spectrums bei circa $\lambda$ 512 beginnt. — Absorptionsband $\alpha$ des Oxyhämoglobins liegt dagegen zwischen $\lambda$ 588—570, Absorptionsband $\beta$ zwischen $\lambda$ 550—530, während die Endabsorption

1) Pharm. Centralh. 1895, 193.

erst bei etwa. λ 460 beginnt. Bei sehr starker Beleuchtung des brechbaren Theils des Spectrums sind in der Hypericumlösung noch zwei schwache Absorptionsstreifen in Grünblau und Blau zu erkennen. In hinreichender Verdünnung zeigt die alkoholische Lösung des Farbstoffes bei auffallendem Lichte deutlich Fluorescenz. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes besteht nach Untersuchungen von B. Walther gleichfalls aus zwei durch einen dunklen Abschnitt getrennten Theilen. Der reine Farbstoff wird nach K. Dieterich dargestellt durch Maceriren der Blumenblätter mit Wasser zur Entfernung der Extractivstoffe, Ausziehen der wieder getrockneten Blätter mit 90 %ig. Alkohol, sowie Ausschüttelung der resultirenden rothen Tinctur mit Petroläther, so lange noch miterahirter gelber Farbstoff in Lösung geht, und späteres Eindampfen des so gereinigten Alkoholauszuges. Die spectroscopische Untersuchung betrachtet Wolff als brauchbares diagnostisches Hülfsmittel zur Feststellung von Substitutionen der mit Hypericum hergestellten Präparate.

## Iridaceae.

Das als Alterans und Diureticum in den Vereinigten Staaten sehr geschätzte *Rhizom von Iris versicolor* L. ist von E. S. Bastin[1]) in Hinsicht auf seine Structur untersucht worden. Die Pflanze ist in den östlichen Staaten ausserordentlich häufig und kommt von Kanada bis Florida und westlich bis Minnesota und zum Indianerterritorium vor. Das Rhizom ist horizontal kriechend, 16—24 cm lang, mehr oder weniger verzweigt, und wird aus 3—10 cm langen, am Grunde walzlichen oder nur schwach abgeplatteten, oben breiteren Gliedern gebildet, von denen jedes das Wachsthum eines Jahres repräsentirt. Am vorderen Ende findet sich an der Oberfläche jeden Gliedes eine becherförmige Narbe, von einem blühenden Stengel; ausserdem ist die Oberfläche mit Schuppen, die aus den fibrösen Basen der abgestorbenen Blätter bestehen, dicht bedeckt, und von der Unterfläche entspringen, besonders an der breiteren Partie, zahlreiche, spärlich verästelte, runzlige, 10—12 cm lange und etwa $1^1/_2$ mm breite Wurzelfasern. Schuppen und Wurzeln werden aber von der officinellen Droge entfernt, welche daher nur die ringförmigen Blattnarben und kreisrunde Wurzelnarben zeigt. Das getrocknete Rhizom ist runzlig, mit braunen Querbändern gezeichnet, der Bruch ist kurz, die Bruchfläche bräunlich oder graubräunlich. Aehnliche Rhizome, jedoch mit weit kürzeren (etwa 25 mm) langen Gliedern, liefern übrigens auch Iris virginica L. und I. verna L. Auf dem Querschnitte erkennt man eine deutliche Cylinderscheide, die den zahlreiche zerstreute Gefässbündel enthaltenden grossen centralen Cylinder von der nur wenige Gefässbündel einschliessenden, etwa 5 Mal kleineren Rinde trennt. Die Scheide besteht aus einer

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 78; durch Pharm. Ztg. 1895, 249.

einzigen Reihe tangential gestreckter, dickwandiger Zellen, wird aber nach innen durch 2 oder 3 Lagen tangential verlängerter, etwas fibröser Zellen unterstützt. Die Gefässbündel sind nach der Scheide zu gedrängter und kleiner. Sie sind kreisförmig und etwas elliptisch, die Gänge von geringer Grösse, jedes Bündel mit einer rudimentären Scheide von dünnwandigen Zellen versehen. Ausser dem Xylem der Bündel und der Cylinderscheide ist nur loses Parenchym, aus ungleich grossen und irregulär arrangirten Zellen bestehend, vorhanden. Diese enthalten reichlich Körnchen, die von Jod nicht blaugefärbt werden, und isolirte lange prismatische Krystalle von Calciumoxalat. Sehr charakteristisch ist die Structur der Wurzelfasern. Die Epidermis besteht aus 2 bis 3 Schichten kleiner, dickwandiger Zellen, das Rindenparenchym aus ungleich grossen, locker stehenden Zellen mit irregulären Intercellularräumen. Der centrale Cylinder ist 10—15 strahlig, die Strahlen endigen in 6—8 grosse Gänge, die einen Kreis um einen kleinen Markkern bilden. Die Endodermis besteht aus fast gleich grossen, innen und radial sehr stark verdickten und verholzten Zellen.

Ueber *Inulin* in Iridaceen s. unter Liliaceae.

### Lauraceae.

*Laurus Camphora. Formosa-Kampher und seine Zukunft*[1]).

*Sassafras.* E. S. Bastin[2]) veröffentlicht eine grössere Studie über *Sassafras variifolium* L., wie die amerikanische Pharmakopöe zur Vermeidung des schlechtklingenden Namens Sassafras Sassafras Karst. die von Linné als Laurus Sassafras beschriebene Arzneipflanze nennt. Diese ist in den Vereinigten Staaten der einzige Repräsentant des Genus Sassafras in der Gegenwart, während die Kreidefelsen des nordwestlichen Amerika eine grössere Anzahl untergeordneter Arten aufweisen, die vermuthlich nicht die grosse Anpassungsfähigkeit der officinellen Art an äussere Lebensbedingungen besassen, wie sie der grosse Verbreitungsbezirk vom rauhen Canada bis zum subtropischen Florida für den im Norden strauchartigen, im Süden durch 50—60 Fuss hohe und fussdicke Bäume repräsentirten Sassafras ausweist. Der Beiname „variifolium" erscheint sehr gerechtfertigt, da die Blattform ausserordentlich variabel ist; an demselben Exemplare finden sich ganzrandige, eiförmige und spitze oder stumpfe Blätter neben mehr oder weniger tief getheilten Blättern mit 2—3 ungleichen Lappen. Uebrigens dürfte der Name Sassafras officinale Nees, wie er bei uns noch immer üblich ist, auch genügen. In Bezug auf die Beschreibung der Blume entnehmen wir dem Aufsatze Bastin's, dass in der männlichen Blüthe die neun Staubfäden in drei Kreisen am Grunde des Kelches stehen und die Stamina des inneren Kreises am Grunde ein Paar gestielter Drüsen tragen. In der weiblichen

1) Apoth. Ztg. 1895. 593. 2) Am. Journ. of Pharm. 1895, 312 durch Pharm. Ztg. 1895, 543.

Blüthe sind sechs Staubfäden mit ganz oder theilweise verkümmerten Antheren und ohne Pollen vorhanden. Bastin weist auf den Schleimgehalt der Blätter und jungen Zweige hin, deren Mark bekanntlich in Amerika neben der Wurzelrinde officinell ist. In diesen ist die dicke Mittelrinde reich an Oelzellen, die sich durch ihre Grösse vor den Parenchymzellen auszeichnen. In nicht mehr als 2—3 Jahre alten Wurzeln fehlen Bastzellen vollständig; später bilden sich sekundäre Bastfasern, ohne dass es jedoch jemals dadurch zu einem deutlichen faserigen Bruche der Innenschicht der Rinde kommt. Im Spätherbst oder im Frühling gesammelte Wurzelrinde enthält viel Stärkemehl nicht bloss in den Parenchymzellen, sondern auch in den dünnwandigen Holz- und Markstrahlenzellen des Meditullium. Die Structur des Holzes der Wurzel und des Stammes ist sehr ähnlich. Beide enthalten grosse, getüpfelte, nur mässig verdickte Gefässe und radial verlängerte, grosse Markstrahlen. Unterschiede bilden das Fehlen des grosszelligen Markes in der Wurzel, die zahlreicheren und in wenigen Reihen (fast niemals dreireihig) angeordneten Markstrahlen im Stamme und die ebenfalls im Stamme vorhandenen Haufen von primären Bastfasern und Steinzellen, die in der Wurzelrinde vollständig fehlen. Die sekundären Bastfasern des Stammes stimmen in Structur und Anordnung mit denen der Wurzel überein. Die Stammrinde enthält weit weniger Oelzellen als die Wurzelrinde.

### Liliaceae.

Chevastelon[1]) hat sehr interessante Beobachtungen über das *Vorkommen eines eigenthümlichen Inulins, das sich in den unterirdischen Theilen verschiedener Liliaceen, Irideen und Amaryllideen findet,* mitgetheilt. Es ist im Knoblauch, in der Hyacinthe, in der Tuberose und in Amaryllis vorhanden und bildet ein weisses, amorphes, geruchloses, fade schmeckendes Pulver, das bei 175 bis 176° schmilzt, in kaltem Wasser in allen Verhältnissen löslich ist, sich leicht in Alkohol von 70°, schwierig in 95 grädigem und absolutem Alkohol löst. Verdünnte mineralische und organische Säuren führen es leicht in Laevulose über, Diastase und Invertin führen es nicht in Zucker über, dagegen geschieht dies durch ein in Aspergillus niger vorhandenes Ferment. Sphärokrystalle bildet es nicht und ist daher mikroskopisch nicht nachweisbar. Saft von Knoblauch enthält Spuren von reducirendem Zucker, giebt bei Hydrolyse mit verdünnten Säuren nur Laevulose und enthält kein Amylum. In Hyacinthenknollen ist keine Glykose vorhanden, dagegen 10,43 % Inulin und 0,44 % Laevulose, ausserdem eine grosse Menge Amylum. Im Safte der Zwiebel von Asphodelus findet sich Glykose und Laevulose, in dem der Tuberose ausschliesslich Laevulose.

Ueber den *Nachweis von Aloë in Gemischen* hat A. Kremel[2]) eingehende Untersuchungen angestellt. Für den Nachweis von

1) Diss. Paris durch Pharm. Ztg. 1895, 707. 2) Pharm. Post 1895, No. 37.

Aloë ist eine Reihe von Identitätsreactionen bekannt, die jedoch nur volle Beweiskraft besitzen, wenn Aloë für sich allein vorliegt. Es sind dies vorzugsweise die Reactionen mit Bromwasser, die Klunge'sche Cupro-Aloinreaction, die Bornträger'sche Aloinreaction, die Schontelen'sche Borax-Reaction, die Paracumarsäure-Reaction, die Salpetersäure-Reaction und die Reaction, welche auf der Umwandlung des Aloins in Chrysaminsäure mittels conc. Salpetersäure besteht. Die letzte Reaction behält wie die meisten der vorigen Reactionen nach Kremel ihre Beweiskraft, wenn es gelingt, die übrigen, diese Reaction gleichfalls zeigenden oder die Reaction störenden Körper zu entfernen, was auf folgende Weise geschieht: Alkoholische Tincturen, die auf einen Gehalt an Aloë zu prüfen sind, werden vorerst auf dem Wasserbade bis zur Extractconsistenz eingedampft und dieser Rückstand wird in Wasser unter Erwärmen gelöst und zwar in einem Verhältniss, dass voraussichtlich eine Lösung entsteht, welche ungefähr 1 % Aloë enthält. Liegen Pulver oder Pillen zur Untersuchung vor, so sind solche vorerst in Alkohol zu lösen; die Lösung ist in gleicher Art wie oben zu behandeln. Zu prüfende wässrige Auszüge werden vorerst zur Trockene auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wird in Alkohol gelöst, filtrirt, das alkoholische Filtrat abermals eingedampft und in Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung wird nun mit basisch essigsaurem Blei im Ueberschuss behandelt und filtrirt; aus dem Filtrate wird durch Natriumsulfat das überschüssige Blei ausgefällt, worauf man abermals filtrirt. Mit der so erhaltenen Lösung werden nun die Specialreactionen auf Aloë ausgeführt. Ist Aloë vorhanden, so giebt die Lösung mit Bromwasser einen gelben Niederschlag, Kupfersulfat in der bis zur Farblosigkeit verdünnten Lösung Gelbfärbung. Die Bornträger'sche Reaction tritt gleichfalls ein; man mischt mit Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther, schüttelt aus und mischt die ätherische Schicht mit dem gleichen Volumen Ammoniak; es entsteht bei Anwesenheit von Aloë dann eine fuchsinrothe Färbung der Ammoniakschicht. Dampft man die mit Bleiessig etc. behandelte Lösung zur Trockene, übergiesst mit dem 6fachen Gew. conc. Salpetersäure, digerirt mehrere Stunden, setzt dann drei Theile Wasser zu und erhitzt längere Zeit auf dem Wasserbade, setzt weitere Mengen von Wasser zu und lässt erkalten, so scheidet sich die Chrysaminsäure in dunkelgelben bis orangefarbenen Flecken oder Krystallen aus. Die Chrysaminsäure ist durch verschiedene Identitätsreactionen erkennbar und zwar durch carminrothe Färbung bei Zusatz von kohlensaurem, oder Kochen mit essigsaurem Kalium, durch Violettfärbung beim Schütteln mit Ammoniak und durch Entstehen eines rothvioletten Niederschlages bei Zusatz von Chlorbaryum etc. — Controllversuche mit einer Tinctur aus Jalape, Sennesblättern, Rhabarber, Catechu, Galläpfeln, Faulbaumrinde, Cascarille, Safran, Zimmt, Lärchenschwamm, Myrrhe, Weihrauch und Styrax mit und ohne Zusatz von Aloë ergaben die Richtigkeit obiger Resultate. Da

die Brom-, die Bornträger'sche, die Borax- und Chrysaminreaction dem Aloin, also dem Hauptbestandtheile der Aloë zukommen, so ist auf deren Eintreten bei der vorgenannten Prüfung das Hauptaugenmerk zu lenken, während die Cupraloin-, die Paracumarsäure- und die Salpetersäurereaction von untergeordneter Bedeutung sind und häufig bei diesem Analysengange auch ausbleiben.

*Veratrum viride.* Von E. S. Bastin[1]) liegt eine eingehende *mikroskopische und makroskopische Studie* der bekannten amerikanischen Veratrumart vor. Die Pflanze gehört dem Ostgebiete der Union an und hat einen grossen Verbreitungsbezirk von Canada bis Carolina. Der aufrechte beblätterte Stengel erreicht die Höhe von 2—7 Fuss und ist mit Ausnahme des Blüthenstandes unverästelt. Der Blüthenstand besteht aus einer endständigen pyramidalen, 8—16 Zoll langen Blüthenrispe, die aus dichten, ährenartigen Trauben von grüngelben, monöcisch polygamen Blüthen besteht. Die meisten neueren Botaniker halten nach dem Vorgange von Baker Veratrum viride Ait. für eine Varietät von Veratrum album, die mit der Stammform durch Zwischenformen, wie das im westlichen Amerika vorkommende V. californicum Durand, verbunden sei, doch hält Bastin daran fest, dass es sich um eine eigne Art handelt, die sich durch die grünen Blumen, die lockererblüthigen und unregelmässigeren Trauben der compacteren Rispe und die mehr zugespitzten Blätter unterscheide. Zu diesen Unterschieden kommt auch noch die stärkere Behaarung und die grössere Länge der Stiele der unteren Blätter, die grössere Länge der Staubgefässe, die nur wenig kürzer als die Segmente des Perigons sind, die lanzettlichere Form der spitzen Perigonsegmente, hinzu, um diese Ansicht wahrscheinlicher zu gestalten. Dagegen bringt das Verhalten des officinellen Theiles der beiden Pflanzen, des Rhizoms, keine Gründe für die Differencirung der beiden Genera, denn, wie Bastin am Schlusse seiner Arbeit sagt, es würde sehr schwierig sein, durch Merkmale der Structur oder andere Kennzeichen die Rhizome von Veratrum album und Veratrum viride zu unterscheiden, wenn nicht bei Veratrum album die Wurzeln entfernt, bei Veratrum viride an dem Wurzelstocke dagegen belassen wären. Auf die Angaben von Schrenk (1887), wonach die geringere Verdickung der Endodermiszellen bei Veratrum viride ein Unterscheidungsmerkmal bilden zu können scheint, geht Bastin nicht ein. Das centrale Radial-Bündel der Wurzeln von V. viride ist acht- bis vierzehnstrahlig mit weiten treppenförmigen Gefässen an den inneren und mit kleinen Gefässen an den äusseren Endigungen der Xylemstrahlen. Die Zellen der Endodermis, welche dem Phloëmbündel anliegen, haben verdickte Innen- und Querwände. Das getrocknete Rhizom ist dunkelbraun oder schwärzlich, am oberen Ende mit den Stengelresten und dünnen Blattbasen versehen. Zum leichteren Trocknen werden

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 196.

sie gewöhnlich in der Längsrichtung gespalten. Der Bruch ist kurz und die Farbe innen weisslich. Die Korkschicht ist auf dem Querschnitt durch eine dunkle Linie scharf von dem centralen Theil getrennt. Die Bündel sind concentrisch mit kleinem centralem Phloëm, umgeben von 2—3 Schichten kleiner treppenförmiger Gefässe und Tracheïden. Die Bündel haben einen unregelmässigen Verlauf, so dass auf dem Querschnitt einige in der Längsrichtung, einige in der Querrichtung und andere schief getroffen werden. Das Parenchym des Rhizoms und der Wurzeln ist reich an kleinkörniger Stärke und enthält in einigen Zellen Raphidenbündel. Bezüglich der Stärkekörnchen giebt er an, dass auch ähnliche, fast kuglige Körnchem mit centralem Hilum, von dem oft Spalten und Sprünge ausgehen, neben den zusammengesetzten vorkommen. Schichtungslinien lassen sich auch an den grössten Körnern nur mit Schwierigkeit erkennen. Schon früher hat Bastin auf das Vorkommen von Verfälschungen des Rhizoma Veratri viridis mit Rhizom und Wurzeln von Symplocarpos foetidus Nutt., der sogen. Radix Dracontii der amerikanischen Medicin, hingewiesen. Das Rhizom von Symplocarpos ist weit voluminöser, die Rinde dicker, die Structur mehr porös, die Blattbasen an der Spitze sind weniger zahlreich, die Stärkekörnchen weit kleiner. Der für frische Rhizome von Symplocarpos charakteristische unangenehme Geruch geht beim Trocknen verloren.

*Yucca filamentosa.* In den Südstaaten Nordamerikas wird die Tinctur dieser Pflanze bei Rheumatismus vielfach verwendet, so dass die Analyse einer selbst gesammelten Wurzel Interesse beanspruchen darf. Der Petroleumäther-Auszug enthielt nach Morris[1]) Wachs, Fett und Kautschuk; Aether entzog der Droge ein Harz, welches mit Eisenchlorid einen braunen, mit Bleiacetat einen braunweissen Niederschlag gab. Absoluter Alkohol löste 5,15 % einer Substanz, welche in Wasser löslich war. In derselben war 1,70 % Saponin enthalten. Wasser extrahirte 38,68 %, hauptsächlich aus Gummi, Schleim, Albuminoiden, 7,65 % Glykose und 3,5 % Saccharose bestehend. Verdünnte Natronlauge löste 4,04 % schleimiger und eiweisshaltiger Substanzen. Die Feuchtigkeit betrug 6,12 %, die Asche 5,79. Alkaloid und Gerbsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

## Linaceae.

Ueber den *Leinsamen des Handels* machen J. Dey und W. B. Cowie[2]) Mittheilungen. Das Gewicht der Leinsamen verschiedener Länder zeigte folgende Verschiedenheiten: Von den Samen aus Südamerika kamen 466, Bombay 495, Türkei 542, Canada 684, Holland 692, Russland 754, England 823 Samen auf 50 g. Die Proben enthielten fast sämmtlich nicht unbeträcht-

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 520. 2) The Pharm. Journ. and Trans. 1895, No. 1299, 1037.

liche Mengen von Unreinigkeiten: Sand, Erde, Gras und Cruciferensamen. Den besten Schleim lieferten die englischen und türkischen Samen. Wahrscheinlich waren die englischen Samen nicht vollständig reif, da der Schleim eine schwache Stärkereaction gab. Die Bestimmung des Gehaltes an Oel, der in Salzsäure unlöslichen Substanzen und der Asche gab folgende Resultate:

| | Stärke-Reaction | Oel | Asche | In HCl unlöslich |
|---|---|---|---|---|
| England | schwach | 29,5 % | 3,110 % | 0,120 % |
| Holland | 0 | 34,5 „ | 1,930 „ | 0,144 „ |
| Türkei | 0 | 36,5 „ | 2,788 „ | 0,138 „ |
| Canada | schwach | 37,0 „ | 3,122 „ | 0,030 „ |
| Russland | stark | 39,0 „ | 2,718 „ | 0,184 „ |
| Südamerika | 0 | 39,5 „ | 4,063 „ | 0,476 „ |
| Bombay | 0 | 40,0 „ | 2,377 „ | 0,267 „ |

Die Stärkereaction der russischen Samen rührte von beigemengten fremden Samen her. Abgesehen von einigen steinigen und erdigen Beimengungen, welche in den südamerikanischen und Bombay-Samen vorhanden waren, bildeten dieselben die besten Handelssorten. Als Aschengehalt dürfte höchstens 4 % zugelassen und als Oelgehalt müsste 33 bis 40 % von einer guten Handelssorte verlangt werden.

## Loganiaceae.

*Strychnos.* C. C. Keller[1]) hat gefunden, dass bei dem von ihm angegebenen Verfahren zur Bestimmung des *Alkaloïdgehalts der Brechnuss* (s. Jahresber. 1893, 122) die Entfettung des Strychnossamens nicht nothwendig ist, vielmehr die Gehaltsbestimmung ohne Weiteres — in folgender Weise — sich vornehmen lässt: In ein trockenes Medicinglas von 200 cc Inhalt giebt man 12 g gepulverte Brechnuss (Sieb V der Pharm. Germ. III) und übergiesst sie mit 80 g Aether und 40 g Chloroform. Nach einer halben Stunde fügt man 10 cc Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt die Mischung kräftig um, was man während einer Stunde öfters wiederholt; dann setzt man die nöthige Menge Wasser (15—20 cc) hinzu, um die Abscheidung der Droge zu bewirken, und zwar nicht auf einmal, sondern in 2—3 Portionen, weil sonst Emulsionsbildung eintreten kann. Man schüttelt die Mischung kräftig und anhaltend, bis die Lösung klar geworden ist, worauf man 100 g derselben abgiesst und in einem Scheidetrichter zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 cc verdünnter (0,5 %iger) Salzsäure ausschüttelt. Sollte die saure, wässerige Lösung etwas trübe sein, so giesst man sie durch ein kleines benetztes Filter, welches man mit wenig Wasser nachwäscht. Nunmehr bringt man die Flüssigkeit in den Scheidetrichter zurück, setzt überschüssiges Ammoniak

1) Schweiz. Woch. f. Chem. u. Pharm. 1895, 452.

hinzu und schüttelt sie zweimal mit einer Mischung von je 30 g Chloroform und 10 g Aether aus. Man prüft dann eine kleine Probe der wässerigen Flüssigkeit, ob nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure Mayer'sches Reagens noch eine Trübung bewirkt; sollte dieses der Fall sein, so muss noch ein drittes Mal ausgeschüttelt werden. Wegen der Schwerlöslichkeit des Strychnins in Aether muss eine chloroformreiche Mischung verwendet werden; reines Chloroform erwies sich jedoch zum Ausschütteln nicht geeignet. Die vereinigten, nöthigenfalls filtrirten Chloroform-Aether-Lösungen werden aus einem tarirten Kölbchen abdestillirt, worauf die Alkaloïde in Form eines farblosen oder schwach gelblichen Firnisses zurückbleiben, der bekanntlich Chloroform mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Um den Rückstand in krystallinische Form zu bringen und leicht trocknen zu können, übergiesst man ihn mit etwa 5 cc Aether, welchen man im Wasserbade wegkochen lässt. Diese Operation muss mehrere Male wiederholt werden, bis der Firniss in ein weisses krystallisches Pulver übergegangen ist. Die Alkaloïde hinterbleiben in so reinem Zustande, dass ihre Wägung genügt; eine Titration würde sich ohnehin nur bei Verwendung von Jodeosin als Indicator vollziehen lassen.

Untersuchungen über die *Localisation von Brucin und Strychnin in den Samen von Strychnos nux vomica, S. Ignatii und S. Gaulteriana* hat M. L. Souvan[1]) ausgeführt. Strychnin- und Brucin-Reactionen wurden nur in den Zellen des Endosperms und Embryos, niemals in den Membranen erhalten. Mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure färben sich einige Zellen des Endosperms rothorange, andere violett. Es scheinen also Brucin und Strychnin neben einander im Endosperm bezw. Embryo enthalten zu sein. Weitere Mittheilungen stehen bevor.

Ueber die *Natur der Alkaloïdverbindungen in Strychnosdrogen* hat Ed. Schaer[2]) Untersuchungen angestellt, welche ergaben, dass die Strychnosalkaloïde in Semen Strychni und Fabae St. Ignatii an Igasursäure gebunden sind; letztere ist identisch mit der Kaffeegerbsäure; die Wahrscheinlichkeit, dass in der lebenden Pflanze grössere Atomcomplexe von Strychnin und Brucin vorhanden sind, die sich bei der Behandlung trennen, ist durch die Versuche ziemlich sicher nachgewiesen.

Beiträge zur *anatomischen Kenntniss von Strychnos Tienté* hat Peter Itschert[3]) geliefert. Diese Strychnos-Art ist ein rankender Schlingstrauch, der früher auf Java und Borneo häufig vorkam, jetzt aber fast ausgestorben sein soll. Angeblich soll der eingetrocknete Milchsaft die strychningleiche Wirkung ausüben, doch findet sich in der ganzen Pflanze kein Milchsaft und das wirkende Agens scheint auf die Wurzel beschränkt zu sein.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, No. 10, 496. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 393. 3) Inaug.-Dissert. Erlangen 1894; durch Beihefte zum bot. Centralbl. 1894, 528.

Ein charakteristisches Merkmal der Strychnaceen ist die Structur des Holzes. Die Elemente des Gefässtheils sind Tüpfelgefässe, Holzfasern und Parenchymgewebe, zwischen denen die Siebröhren in runden oder ovalen Bündeln ziemlich gleichmässig vertheilt sind; keine andere Familie besitzt die Siebröhren ausschliesslich im Holze. Da die Siebröhren aus Cellulose bestehen, kann man sich über die Lage der Bündel durch Behandlung mit Chlorzinkjod oder Phloroglucin und Salzsäure leicht überzeugen. Ausgezeichnet sind ferner die Strychnaceen durch ihren grossen Gehalt an Calciumoxalat in Krystallen, welche sich vorzugsweise in dem Rindenparenchym, in den Siebröhrenbündeln und in dem Mark befinden. Die Untersuchung der Alkaloïde ergab, dass das Strychnin, welches in den Samen von Strychnos nux vomica nur in den Zellen vorkommt, welche fettes Oel enthalten, auch in der Wurzelrinde von Str. Tienté nur in den fetthaltigen (Suberin)-Zellen vorhanden ist. Die Krystalle bestehen aus oxalsaurem Calcium und kommen theils als Einzelkrystalle, theils als Zwillingskrystalle vor, vereinzelt finden sich in dem Mark und in dem Blattstiel auch Sphaerokrystalle.

M. Elfstrand[1]) hat bei *mikroskopischen und mikrochemischen Untersuchungen der Samen von Strychnos nux vomica* das Vorhandensein einer eigenthümlichen Schicht von Zellen, die nicht nur durch ihre Form, sondern auch durch ihren Inhalt und die Zellwandungen von denen des übrigen Endosperms sich unterscheiden, festgestellt. Diese von ihm als Palissadenschicht bezeichnete Schicht besteht aus einer einzigen Reihe schmaler langgestreckter Zellen, die fast die Form von 4—5seitigen Pfeilern, mit der Längsaxe ungefähr lothrecht gegen die Oberfläche der Samen gerichtet, haben, und deren Lumen vollständig von einer gelben und einer braungelben Masse ausgefüllt wird. Die Wandungen, von denen die Aussenwände dick, die Innenwände relativ dünn sind, schwellen im Wasser fast gar nicht an, und die gegen das eigentliche Endosperm gerichteten Wände schwellen nur ganz unbedeutend an, während die eigentlichen, mehr isodiametrischen oder unregelmässigen Endospermzellen mit ungefärbtem Inhalte deutlich im Wasser und anderen Flüssigkeiten anschwellen. Diese Pallissadenschicht lässt sich auch in den Samen anderer Loganiaceen nachweisen und ist vielleicht charakteristisch für solche. — Was den Sitz der Alkaloïde anlangt, so lässt sich nach der Reaction mit rauchender Salpetersäure die Gegenwart von Brucin mit Sicherheit in der Palissadenschicht und in dem grössten Theile des Endosperms nachweisen, dagegen ist der innerste Theil des Endosperms frei davon. Sein Sitz ist hauptsächlich im Zellinhalt, in dem äussersten Theile des Endosperms auch in der Zellmembran, jedoch in geringerer Menge. Zum Nachweise von Strychnin eignet sich nach Elfstrand am besten Vanadinschwefelsäure, die bei mikrochemischer Untersuchung so vorzüg-

1) Upsala Univ. Arskrift 1895, Med. I; Pharm. Ztg. 1895, 705.

lich scharfe Farbenreactionen giebt, dass man daraus annähernd auf den Strychningehalt schliessen kann. Strychnin fehlt in der Palissadenschicht, ist aber am stärksten vorhanden in den Zellen des Endosperms, die unmittelbar an die Palissadenzellenreihe stossen. Es findet sich sowohl in den Zellwandungen als im Inhalte (Aleuronkörnern), jedoch am meisten in letzteren. Im Embryo findet sich weder Brucin noch Strychnin, sondern nur Fett und Eiweiss. —

In den Blättern einer afrikanischen Strychnosart (vermuthlich *Strychnos suaveolens* Gilg.), einer von Schweinfurth in Monbuttuland und im Lande der Niam-Niam aufgefundenen Species, konnte Elfstrand weder Brucin noch Strychnin, noch überhaupt Alkaloïde nachweisen; wohl aber erhielt er einen glykosidischen Stoff, der mit verschiedenen Alkaloïdreagentien Fällungen gab. Die Rinde lieferte sowohl mikrochemisch als makrochemisch Beweise für die Anwesenheit von Brucin. —

Von Interesse ist es, dass die frische Rinde einer als Strychnos nux vomica bezeichneten Strychnosart aus dem Botanischen Garten zu Kew nur wenig Brucin, dagegen viel Strychnin enthält, während in der getrockneten Rinde (Cort. Angusturae spurius) bekanntlich nur Brucin enthalten ist. Es dürfte hierin eine Bestätigung der von Elfstrand aus dem Verhalten der Blätter gezogenen Schlussfolgerung zu sehen sein, dass es sich um eine von Strychnos nux vomica verschiedene, aber damit sehr nahe verwandte Art, vielleicht *Strychnos lucida,* handelt. In der Rinde von Strychnos Blay Hitam konnte Elfstrand mikrochemisch nur Brucin nachweisen, was auch der Analyse von Santesson entspricht. Das Alkaloïd fand sich hier in der ganzen Rinde, mit Ausnahme des Steinzellenringes und der Korkschicht. Auch im Holze und im Marke ergab sich Brucinreaction, obschon nicht so deutlich wie in der Rinde; dagegen konnte nirgendswo Strychninreaction mit Vanadinschwefelsäure erhalten werden. —

*Gelsemium.* Elfstrand hat ausser den genannten Theilen von Strychnosarten auch noch andere Loganiaceentheile mikrochemisch untersucht, von denen solche von dem eine Zeit lang auch in Europa medicinisch verwendeten gelben Jasmin, *Gelsemium sempervirens,* die wichtigsten sind. Nach den Untersuchungen der Wurzel dieser Pflanze besteht der Inhalt der Zellen des Rindenparenchyms und der Bastzone zum grösseren oder geringeren Theile aus Eiweiss, woneben auch Gelsemin und Gelseminin sich finden. In dem harzähnlichen Inhalte verschiedener Holzgefässe findet sich kein Eiweiss, aber ein Stoff, der von Vanadinschwefelsäure roth gefärbt wird. In Bezug auf den Stamm fand Elfstrand, dass sowohl in der primären als in der secundären Rinde, sowie im inneren Leptom und in der Stärkeschicht des Markes Alkaloïde vorhanden sind, und zwar im Zellinhalte, doch konnte nicht mit Bestimmtheit ermittelt werden, ob es sich um Gelsemin oder um Gelseminin oder um beide Alkaloïde zugleich handelt. Hauptsächlich dürfte jedoch Gelsemin für die erhaltenen Farben-

reactionen verantwortlich zu machen sein. Von besonderem Interesse ist, dass sich die Alkaloïde in grösster Menge in derjenigen Schicht von Zellen findet, die unmittelbar an das fast alkaloïdfreie, aber eiweissreiche Phellogen stösst. Es ist dies eine Analogie mit der bereits oben erwähnten Thatsache, dass sich in den Brechnüssen Strychnin am reichsten in den an die strychninfreie Palissadenschicht stossenden Endospermzellen findet, und ebenso findet sich nach weiteren Ermittelungen Elfstrand's in den Früchten von Conium maculatum Coniin in grösster Menge in denjenigen Zellen, die der eiweissführenden Coniinschicht zunächst liegen. Es ist nicht unmöglich, dass diese Anordnung im Zusammenhange mit der Bildung der fraglichen Alkaloïde steht. Inwieweit die von Elfstrand aufgestellte Hypothese, dass die eiweissführende Schicht irgend ein Ferment enthalte, das in Beziehung zu der Bildung der Alkaloïde durch Spaltung der Albuminate stehe, müssen weitere Untersuchungen lehren. In den ebenfalls frisch untersuchten Gelsemiumblättern fand Elfstrand ebenfalls Alkaloïde, allerdings in geringeren Mengen, am deutlichsten in der Epidermis und in der Nachbarschaft der Gefässbündel; doch ist es nicht unmöglich, dass diese Alkaloïde vom Gelsemin und Gelseminin verschieden sind, da das Verhalten der Schnitte gegen Vanadinschwefelsäure abweicht.

*Fagraea.* Auch in den Blättern der Ceylanischen Loganiacee *Fagraea zeylanica* Thunb. ist die Gegenwart eines oder mehrerer Alkaloïde nach Elfstrand's mikrochemischen Untersuchungen wahrscheinlich. Man kann solche mit Jodjodkalium in der Epidermis der Ober- und Unterfläche und in den unmittelbar an diesen grenzenden Mesophyllzellen constatiren. Die Fällung in der oberen und unteren Oberhaut ist verschieden, was möglicher Weise in dem Vorhandensein zweier verschiedener Basen seine Ursache hat, aber auch durch Anwesenheit eines die Reaction trübenden Stoffes Erklärung finden kann. Im Stamme dieser Fagraea weisen die sehr deutlichen Fällungen, die an frischen Schnitten mit Jodjodkalium und Goldchlorid erhalten werden, auf Gegenwart von Alkaloïden in der Epidermis, im Rindenparenchym, in den Bastzellen, im Cambium und im Marke hin. Das verschiedene Verhalten gegen Vanadinschwefelsäure in den meisten Zellen des Rindenparenchyms und im Cambium und Leptom gegenüber der Epidermis und dem Markparenchym weist darauf hin, dass in den genannten Theilen differente Basen vorhanden sind. Auch eine andere von Elfstrand untersuchte Fagraea enthält Basen und ist wie die Species von Ceylon ein phytochemisch interessantes Material. Keine Alkaloïde hat Elfstrand in drei, ebenfalls den Loganiaceen zugehörigen Gewächsen, in zwei auf Madagaskar und Mauritius einheimischen Buddleiaarten *Buddleia madagascariensis* Lem. und B. *diversifolia* Vahl, und in der auf den westlichen Anden vorkommenden südamerikanischen *Desfontainea spinosa* Ruiz und Pavon ermitteln können. Die Studien Elfstrand's sind nicht nur durch die angeführten speciellen Daten

von Wichtigkeit, sondern ganz besonders durch verschiedene allgemeine Gesichtspuncte, die sich daraus für die Differenzen makrochemischer und mikrochemischer Reactionen ergeben. Es ist in dieser Beziehung hervorzuheben, dass in Pflanzenzellen mit Alkaloïdreagentien krystallinische Niederschläge nicht erhalten werden, selbst wenn die makrochemische Reaction regelmässig krystallinische Niederschläge giebt. Nur Berberin scheint eine Ausnahme zu machen. Auch die Farbenreactionen in Pflanzenzellen zeigen Besonderheiten. Die makrochemischen Farbenreactionen, wie sie mit gewissen Oxydationsmitteln erhalten werden, z. B. Salpetersäure, Vanadinschwefelsäure, zeichnen sich bekanntlich durch das successive Auftreten mehrerer Farben oder Farbenstadien aus. Das erste dieser Farbenstadien bleibt in der Pflanze gewöhnlich aus. Ausserdem gehen die Farbenveränderungen in der Pflanze gewöhnlich nicht so rasch vor sich, wie bei den makroskopischen Reactionen. Wo die Alkaloïde sich im Safte der Pflanzenzellen, vermuthlich durch organische Säuren gebunden, finden, können sie nicht durch kaustische Alkalien ausgefällt werden.

### Lycopodiaceae.

A. Foletto [1]) macht zwecks *Ermittelung von betrügerischer Beimischung von Pollen zum Lycopodium* auf folgende Reactionen aufmerksam. 1. Ein Reagens, das nach Möller in der Art dargestellt wird, dass man reines Zink in genügend Salzsäure löst, nach dem Filtriren durch einen Bausch von Glaswolle zur Sirupdicke eindampft und bis zur Sättigung Jodkalium und Jod zusetzt, färbt Pollenkörner gelbroth. 2. Methylgrün färbt Pollenkörner grün, während beide Reagentien Lycopodium nicht färben. Bei längerem Erhitzen färbt sich auch Lycopodium mit ersterem gelb, Pollen aber wird dabei dunkelroth, fast schwarz.

Ueber *Verfälschungen von Lycopodium* berichten Gehe u. Co. [2]). Die betreffenden Partien waren zum Theil recht unrein und ergaben bei der Verarbeitung auf doppelt gesiebte Waare an Spreu und anderen Unreinigkeiten 4 bis 12 %. Directe Verfälschungen wurden nur zweimal beobachtet; beide Male waren sie durch Vermischung mit Mehl hergestellt.

### Magnoliaceae.

O. Hesse [3]) untersuchte die *Rinde von Drimys granatensis*, welche auch wohl als Cotorinde von Merido bezeichnet wird und nach Angabe von Schuchardt cotoinhaltig sein sollte. Nach Hesse's Untersuchung ist dies jedoch nicht der Fall; dagegen erhielt derselbe daraus einen Körper Drimin $C_{13}H_{14}O_4$ in Gestalt eines mikrokrystallinischen Pulvers. Dasselbe ist leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig, wenig in kaltem Alkohol,

1) Bollet. chim. farm. 1895, 358. 2) Handelsber. 1895. 3) Annal. d. Chem. 1895, 286, 369.

unlöslich in Aether, Ammoniak, Natronlauge, Wasser. Es ist indifferent und enthält anscheinend weder Hydroxyl- noch Alkyloxylgruppen. Ausser dem Drimin konnte Hesse noch eine pulverige, in Alkohol leicht, in Aether und Wasser kaum lösliche Substanz gewinnen, deren alkoholische Lösung deutlich sauer reagirte. Die Verbindung löste sich leicht in Kalkmilch und gab damit eine neutrale Lösung. Hesse bezeichnet sie vorläufig als Drimyssäure, hatte aber nicht Material genug zu einer eingehenderen Untersuchung. Aus den Blättern konnte H. ferner einen Körper gewinnen, den er als Drimol bezeichnet. Das Drimol $C_{28}H_{58}O_2$ kann aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln erhalten werden. Es schmilzt bei 73—74° und destillirt in hoher Temperatur unverändert. Es lässt sich acetyliren; das Acetyldrimol $C_{28}H_{57}(C_2H_3O)O_2$ bildet kleine, weisse, bei 42—43° schmelzende Blättchen.

### Malvaceae.

Ueber die *Production von Baumwollsamenöl in Nordamerika* giebt P. J. Simmonds [1]) neue Mittheilungen, die den erstaunlich grossen Aufschwung jener documentiren. Man unterscheidet vier Sorten. Rohes Oel ist von schmutzig gelber bis röthlicher Farbe und setzt beim Stehenlassen ein schleimiges Sediment ab. Die zweite Qualität ist von hellorangegelber Farbe und wird durch Raffiniren mit kaustischer Natronlösung erhalten. Durch Erhitzen und Absetzen oder Filtriren gereinigt, giebt diese das sogenannte „gelbe Sommeröl", durch Gefrierenlassen und Abtrennen des Stearins das „gelbe Winteröl"! Durch Behandeln mit Walkererde in Tanks wird das Oel weiss erhalten. Von dem producirten Oele wird der dritte Theil in Chicago zur Bereitung von Lard Oil verbraucht, ein Fünftel zu demselben Zwecke in St. Louis, Kansas City und Omaha, ein Viertel geht nach Holland zur Fabrication von Margarin und ein grosser Theil nach Südeuropa zur Mischung mit Olivenöl. In Amerika hat Baumwollsamenöl das Olivenöl ganz verdrängt, und in Paris und London findet man kaum ein Speisehaus, in dem nicht das „neue Salatöl" das alte Luccaöl verdrängt hat. Für pharmaceutische Zwecke kann es das Olivenöl nicht ersetzen. Dass übrigens das Baumwollsamenöl in weit grösserem Maassstabe als bis jetzt producirt werden wird, wenn Indien, China, Aegypten und Brasilien in Wettbewerb mit Nordamerika treten, liegt auf der Hand.

Ueber *Baumwollsamenölfabrication in europäischen Staaten* geben amerikanische Consularberichte Mittheilungen, denen wir entnehmen, dass die Versuche in Süddeutschland, das Oel aus importirten Samen darzustellen, aufgegeben sind, weil das direct aus Amerika importirte Oel trotz des Zolles weit billiger zu stehen kommt, wie das in Deutschland aus zollfrei eingeführten Baumwollsamen gepresste. In England wird Baumwollsamenöl in grosser Menge fabricirt. Das Material wird vorwaltend

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 249.

aus Aegypten eingeführt; die Samen kommen frei von Baumwollfasern an und sind daher leichter als die amerikanischen Samen zu handhaben. Sie werden mit der Hülse gepresst. Der Kuchen ist daher sehr hart und kann nicht weiter benutzt werden. Das meiste fabricirte Oel geht in die Seifensiedereien. In Frankreich hat nur Marseille Oelfabriken; doch besteht die Absicht, solche in Dünkirchen und in Havre einzurichten. Die grösste Fabrik benutzt ägyptische, die übrigen indische Samen. Amerikanischer Samen wird nicht importirt, wohl aber raffinirt man in Marseille amerikanisches Baumwollsamenöl [1]).

### Meliaceae.

Ueber das *fette Oel der Carapa guyanensis*, das anthelmintische und insektentödtende Eigenschaften haben soll, berichtet E. H. Gane [2]). Die adstringirende Rinde dient bei den Indianern als Fiebermittel, sie schmeckt äusserst bitter und ist von tiefrother Farbe. Die endospermlosen Samen enthalten zwei grosse, ölige Cotyledonen, die beim Auspressen reichlich Oel liefern. Dasselbe ist bei über 20° C. flüssig, unterhalb dieser Temperatur salbenartig, bei niederer fest, hierbei eine ölige, mit festen Klumpen durchsetzte Schicht absetzend. Dieser Theil besteht im Wesentlichen aus Oleïn, schmeckt eigenthümlich, fast ranzig widerlich, hat ein spec. Gewicht von 0,923. Erwärmt man das Carapaöl mit verdünnter Essigsäure, so entzieht man ihm das im geringem Maasse vorhandene Princip; da man dieses durch Mineralsäuren dem Oel nicht entziehen kann, so liegt die Annahme nahe, dass es durch starke Säuren hydrolysirt wird. Das Oel selbst besteht aus freien Fettsäuren (15—16 %) und Glyceriden der Oelsäure, Palmitin- und Stearinsäure. Bei innerlicher Anwendung zeigt es purgative Eigenschaften, indess dürfte sein ekelhafter Geschmack doch der allgemeinen Verwendung im Wege stehen. Vielleicht ist es aber als Mittel gegen Insecten von besonderem Werthe.

### Menispermaceae.

*Jateorrhiza Columba.* Auf das Vorhandensein eines *fluorescirenden Stoffes in der Columbowurzel* weist Alexander Gunn [3]) hin.

### Mimosaceae.

Beiträge zur *Anatomie des Holzes von Albizzia moluccana;* von A. Burgerstein [4]). Zur Untersuchung stand eine 50 cm breite Stammquerscheibe des Albizziaholzes (Java) zur Verfügung. Die leicht ablösbare Rinde war 2—3 mm dick. Das Holz ist weiss, sehr weich, nach allen Richtungen leicht schneidbar und

1) Pharm. Ztg. 1895, 707. 2) Pharm. Journ. Tr. 1895, No. 1303. 1150. 3) ebenda 595. 4) Ber. d. d. bot. Ges. 1894, XII, 170.

von sehr geringer Dichte (= 0,3). Jahresringe sind selbst unter der Lupe nicht wahrnehmbar. Dagegen sind die überaus weitlumigen Gefässe mit freiem Auge deutlich sichtbar. Sie erscheinen am Querschnitt als einzeln oder zu zwei bis drei nebeneinander stehende Poren in der Holzmasse zerstreut. Das ca. 10 cm breite Mark liegt excentrisch. Die Markstrahlen sind nur unter der Lupe als dicht aneinander gereihte, feine scharf begrenzte Striche bemerkbar. Das Xylem enthält dünnwandige Holzzellen, weitlumige getüpfelte Gefässe, Holzparenchym, Markstrahlen und gekammerte Krystallfasern. Die Holzzellen sind langgestreckt, im Querschnitt viereckig, an den Enden spitz zulaufend, relativ weitlumig und sehr dünnwandig. Die Gefässe sind von elliptischem Querschnitt, sehr dickwandig und so grosslumig wie die Gefässe im Frühjahrsholze der Eichen. Ihre Wand ist mit behöften Tüpfeln dicht bedeckt. Die Tüpfelhöfe und Tüpfelspalten sind länglich. Die Holzparenchymzellen sind vierseitig prismatisch und besitzen einfache Tüpfel. Einzelne Zellen enthalten Stärke. Zwischen den Holzzellen zerstreut und mit diesen parallel laufend findet man gekammerte Krystallfasern. Dieselben erscheinen als spindelförmige, sehr dünnwandige Gebilde, die durch Querscheidewände in übereinanderliegende Zellen oder Kammern getheilt sind. In jeder Kammer liegt ein grosser Krystall von oxalsaurem Calcium. Die Krystalle haben die Gestalt von vierseitigen durch das Pinacoid an den Polecken abgestumpften Pyramiden und sind so orientirt, dass ihre Hauptachse quer zur Längsachse der ganzen Faser liegt. In der Richtung vom Marke gegen die Rinde nehmen die Krystalle an Häufigkeit zu. Die Markstrahlen sind einreihig mit dünnwandigen Zellen, welche an der gemeinsamen Wand mit porösen Verdickungen und mit schiefen Scheidewänden versehen sind. Alle Elemente des Xylems sind verholzt. Das Mark besteht aus grossem, sehr dünnwandigem Parenchym. In der Rinde treten folgende Elemente auf: dünnwandiges Parenchym, Krystallschläuche, Markstrahlen, dickwandige verholzte Bastzellen, sehr dickwandige, stark verholzte Sklerenchymzellen und tangential abgeplattete Peridermzellen.

## Moraceae.

*Antiaris toxicaria Leschn. in pharmakognostischer und pharmakodynamischer Hinsicht;* von Sergius Gorodetzky[1]). Antiaris toxicaria ist ein aus dem östlichen Java stammender, jetzt nur noch spärlich in Sumatra, Celebes und Borneo anzutreffender, 5—20 m hoher Baum. Die Blätter sind rauh, dunkelgrün und kurzgestielt; die Frucht eine Steinfrucht. Verf. hat das seltene aus Java stammende Material, welches von Tichomirow gesammelt worden war, einer Untersuchung unterzogen. Dieselbe ergab, dass die Gefässbündel der A. toxicaria nach bicollateralem Typus gebaut sind, ferner, dass zwischen den Elementen des Libriforms

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 248.

gefächerte Zellen anzutreffen sind. Die Zellenbehälter, Träger des Gerbstoffes, und die Milchsaftgefässe, namentlich erstere, schliessen Kieselsäurekörperchen ein, welche das trübe Aussehen des Saftes bedingen. Diese Zellenbehälter, sowie die Milchsaftgefässe, weisen keinen oxalsauren Kalk und keine Stärke auf. Die Milchsaftgefässe bestehen aus langgestreckten Zellen, deren Wände doppelconturirt sind; sie anastomosiren nicht mit einander und schliessen einen feinkörnigen, stark lichtbrechenden, hellbraunen Inhalt ein. Verf. hat darauf den Saft, das wirksame Princip der A. toxicaria, welcher von Gresshoff hergestellt war, untersucht. Derselbe enthielt 10 % 90°ig. Alkohol und bildete eine dickliche, trübe, hellbraune Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche. Der Saft, welcher das Glykosid Antiarin enthält, gab die Molisch'sche Zuckerreaction. Die beste Reaction des Antiarins ist, beim Kochen der wässerigen Lösung mit pikrinsaurem Natrium von Gelb in Rothorange überzugehen. Die grosse Giftigkeit und die nicht constante Zusammensetzung des Antiaris-Saftes sind ein Hinderniss gewesen, dass dieses Mittel als specifisches Herzmittel in die Medicin eingeführt wurde. Der Saft wirkt anfangs erregend, dann paralysirend auf die excitomotorischen Herzganglien der Frösche, namentlich auf das Nervensystem des Herzens und auf die peripherischen Nervenendigungen. Die Muskeln werden nur unter besonderen Bedingungen paralysirt. Auf die peripherischen Nervenendigungen übt der Antiaris-Saft bei Warmblütern in kleinen Dosen keine Wirkung aus, in grösseren wirkt er paralysirend.

### Myristicaceae.

*Vergleichend anatomische Studien über die Samen der Myristicaceen und ihre Arillen;* von A. Tschirch und K. Th. Hallström [1]).

Aus einer umfangreichen Arbeit von W. Busse [2]) über *Muskatnüsse,* welche von drei Tafeln begleitet ist, entnehmen wir, dass nach Deutschland ausschliesslich Bandanüsse, daneben in geringer Menge auch solche von Penang und Java eingeführt werden. Das Ernten der echten Muskatnüsse, *Myristica fragrans Houth,* erfordert besondere Sorgfalt und Achtsamkeit. Zur Erlangung guter, vollwerthiger Waare ist es zunächst erforderlich, nur vollkommen reife Früchte zu sammeln. Der Eintritt vollendeter Reife giebt sich äusserlich dadurch zu erkennen, dass die fleischige Fruchtschale aufspringt und den leuchtend rothen Samenmantel sichtbar werden lässt. Dieser Zeitpunkt muss sogleich benutzt werden, da schon etwa vierundzwanzig Stunden nach dem Aufbrechen der reifen Früchte die Nüsse mit oder ohne Schalen abfallen und dann durch längeres Liegen auf dem Boden, besonders des Nachts leiden und den

1) Arch. d. Pharm. 1895, 443; Schweiz. Wochenschr. für Chem. u. Pharm. 1895, 433. 2) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1895, 390.

Insecten zum Opfer fallen. Die Früchte werden einzeln vom Baume genommen, die Nüsse unmittelbar darauf von Fruchtschale und Macis befreit und in eigenen Trockenhäusern auf Horden von Bambusgeflecht, etwa 12 Fuss hoch über schwachem Holzfeuer bei einer Temperatur bis zu höchstens 60° C. langsam getrocknet. Nur ein verschwindend kleiner Theil der für den europäischen Handel bestimmten Nüsse wird in den Schalen belassen und als „noten in dop" versendet, die übrigen werden nach beendetem Trocknen durch Schlagen mit Holzklöppeln von der harten Schale befreit und darauf einer vorläufigen Sonderung in tadellose und minderwerthige Nüsse unterworfen. Das Belassen in der Schale würde sicherlich einen sehr guten Schutz darstellen, allein für den Export ist es unpraktisch. Nach dem Schälen sind die Nüsse den Einflüssen der Feuchtigkeit und den Angriffen der Insecten ausgesetzt, wenn sie nicht sofort in mit Theer gedichtete Fässer oder Kisten von gutem Holz verpackt und von der Luft abgeschlossen werden. Als das beste Mittel, um die Nüsse widerstandsfähig zu machen, hat sich das Kalken bewährt. Die Kalklösung dringt natürlich nur in die äussersten Gewebe ein. Die Sortirung der Nüsse erfolgt nach der Schwere, Grösse und äusseren Beschaffenheit. Von No. I gehen 150/160 bis 200/210, von No. II gehen 211/220 bis 380/400 Nüsse auf 1 Kilo. — Die seit längerer Zeit als Gewürz im Handel vorkommenden *langen Muskatnüsse* stammen von *M. argentea Warb.*, welche im westlichen Neu-Guinea am Mc. Cluers Golf einheimisch ist. Sie erzielen einen viel geringeren Preis, was in erster Linie auf die mangelhafte Methode des Sammelns und Verpackens zurückzuführen ist. Durch Vergleich der Nüsse von M. argentea, welche von Warburg in N. Guinea selbst gesammelt waren, mit den Macassar- und Papua-Nüssen hat Verfasser festgestellt, dass auch diese beiden Sorten von M. argentea abstammen und dass wahrscheinlich die grösseren Nüsse zur Vorbehandlung nach Macassar gehen und dann nach dem Verschiffungshafen benannt weitergeführt werden, die kleineren aus N. Guinea direct zu uns gelangen. Die langen Muskatnüsse sind weicher als die echten und oft brockelig, von milderem Geruche und etwas anderem, weniger feinem Aroma; demnach ist ihr Preis auch entsprechend niedriger. Von den grössten Nüssen gehen 130/140, von den kleineren 220/240 Stück auf 1 kg. —

Bei der anatomischen Untersuchung ergab sich, dass die Samen von M. fragrans und M. argentea in ihrem Bau keine wesentlichen Unterschiede zeigen. Die ziemlich complicirt gebaute Samenschale gliedert sich in drei, auch wieder aus verschiedenen Geweben- zusammengesetzte Schichten, welche Aussen-, Mittel- und Innenschicht genannt werden. Aussen- und Mittelschicht lösen sich beim Trocknen der Samen gemeinsam von der dem Samenkern als starke braune Haut anhaftenden Innenschicht ab und bilden die knöcherne, eigentliche Schale. Von der innersten Gewebelage der Samenschale gehen die leistenartigen Vorsprünge

aus, welche nahezu rechtwinkelig in den Endospermkörper eintreten und oft tief in diesen eindringen: das sogenannte Ruminationsgewebe. Dasselbe enthält äth. Oel, Gerbstoff und den bisher noch nicht isolirten toxischen Körper der Muskatnuss. Das Endosperm enthält Stärke und Aleuron. Der Werth der Muskatnüsse wird durch ihren Gehalt an äth. Oel bedingt. Die echten Nüsse enthalten 8—10 %. Die langen Nüsse, welche weniger enthalten, eignen sich vorläufig nicht zur Gewinnung des äth. Oeles, da das aus ihnen erzielte Product höheren Ansprüchen nicht genügt. Das Fett, welches durch Extraction aus minderwerthigen Sorten, Bruch, Abfall von M. fragrans gewonnen wird, beträgt 30—40 %. Der Gesammttrockenverlust wurde für bessere Waare auf 9—13 %, der Aschengehalt auf 5 % festgestellt. Das durch Extraction mit Aether gewonnene und von dem ätherischen Oel befreite Fett der echten Nuss ist röthlich oder bräunlich gelb und fest; bei schlechten Sorten erhält man eine braune oder rothbraune und schmierige Substanz. Die Nüsse von M. argentea liefern ein bedeutend helleres Fett, welches in reinem Zustande erstarrt, weisslich gelb aussieht.

Ueber einen *Vergiftungsfall durch Muskatnüsse* berichtet P. Daschewski [1]). Ein erwachsenes Mädchen nahm 2 Muskatnüsse (= 11 g) zu sich; nach einigen Stunden stellten sich Vergiftungserscheinungen ein, schliesslich verfiel das Mädchen in einen 48-stündigen Schlaf. Der Verfasser bemerkt, die Maximaldose für Nux moschata sei 0,3 g bezw. für den ganzen Tag 1,25 g; die giftige Wirkung schreibt er dem zu 3 bis 6 % (? s. obige Arbeit von Busse) in den Muskatnüssen enthaltenen ätherischen Oele zu, von dem das Mädchen in 11 g der Nüsse etwa 0,5 g genommen hatte.

Das *Fett der Muskatnüsse* lässt sich nach O. Warburg [2]) stets zur Kerzen- und Seifenbereitung gut verwerthen. So kommen bereits grössere Partien der Samen von Pycanthus microcephalus (Benth.) Warb. und Pycanthus angolensis (Welw.) Warb. von St. Thomé und den französischen Districten (Gabun) in den Handel. Sie sollen 72 % Fett enthalten und brennen, wenn man einen Faden hindurchzieht, wie eine Kerze. Noch günstiger dürfte sich eine von Warburg bestimmte Gattung „Coelocaryon" darstellen, von der durch Preuss eine von Warburg *Coelocaryon Preussii* benannte Art aus Kamerun in's botan. Museum gelangte. Die Früchte dieser Art sind länglich-eiförmig, grösser als die Pycanthusfrüchte und stehen einzeln auf langen Fruchtstielen. Der Samen ist innen hohl; das Ruminationsgewebe reicht nicht tief in das Nährgewebe hinein. Quantitative Untersuchungen über den Fettgehalt liegen noch nicht vor.

Die Angabe von J. Moeller, dass die *Ochoconüsse* von einer Dryobalanopsart abstammen, wird von O. Warburg [3]) widerlegt.

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 264. 2) Notizbl. d. Kgl. botan. Gart. u. Mus. Berlin 1895, No. 3. 3) ebenda.

An den grossen, im Querdurchmesser 9 cm breiten, im Längsdurchmesser etwas kürzeren, in Kamerun gesammelten Früchten entdeckte Warburg nämlich (vorzugsweise an der typischen Haarbildung am Arillus wie an den Gefässbündeln der oberen Schicht der Samenschale, sowie an anderen anatomischen Merkmalen) ihre Zugehörigkeit zu den *Myristicaceen*, während die Moeller'schen Zeichnungen und Beschreibungen über die Ochoconüsse durchaus mit dem Aussehen dieser Museumsfrüchte in Form und Durchschnitt übereinstimmten. Sehr charakteristisch sind für die Samen nach Warburg der mikroskopisch kleine Keimling, das grosse Nährgewebe, welches von Moeller irrthümlicher Weise als Keimblätter betrachtet worden war und ein tief eindringendes Ruminationsgewebe. Nach vorhandenen Blättern identificirte Warburg die Gattung, von welcher die Ochoconüsse abstammen, mit der westafrikanischen *Scyphocephalium;* die Art benannte er nach der Haarbekleidung der Früchte *chrysothrix.* Ochoco ist nach Moeller von allen von ihm untersuchten Fettsamen Gabuns der reichste an Fett. Der technischen Ausbeutung bereitet der Gehalt des Ruminationsgewebes an einer Substanz, die Moeller für Gerbstoff, Warburg für harz- oder phlobaphenartig ansieht, vorläufig noch einiges Hindernis.

**Myrtaceae.**

*Eugenia caryophyllata.* L. Peabody[1]) percolirte Nelkenpulver mit Aceton, destillirte das Percolat, um das Aceton wiederzugewinnen, und schüttelte den Rückstand mit Wasser. Nach dem Filtriren des Gemisches wurde mit Essigäther zur Entfernung des Farbstoffes ausgeschüttelt, dann mit Kochsalz gesättigt und wiederum mit Essigäther geschüttelt, welcher nunmehr das *Tannin*, aber auch Farbstoff, Harz etc. aufnimmt. Aus dieser Lösung fällt man die Beimengungen mit Wasser und schüttelt die wässerige Lösung wieder mit Essigäther etc., bis man ein reines Product erhält. Eine grössere Ausbeute erhält man, wenn das Acetonpercolat mit viel Wasser versetzt und dann durch Papierbrei filtrirt wird. Nach vollständiger Reinigung wurde das Tannin als strohgelbe Masse erhalten. Die Ausbeute betrug 10—13 %. Zur Feststellung seiner chemischen Zusammensetzung wurde das Tannin mit Reagentien behandelt, erhitzt und schliesslich der Elementaranalyse unterworfen. Es verhielt sich hierbei genau wie Galläpfel-Gerbsäure und gab auch dieselben Zersetzungsproducte.

Ueber die *Anpflanzung von Eucalyptusarten in den Vereinigten Staaten* hat Beringer[2]) Mittheilungen gemacht. Man hat 44 verschiedene Species bei Santa Monica in Californien angepflanzt, die nach siebenjährigem Wachsthum zur Fructification gelangt sind. Eigenthümlich ist die Verwerthung eines Extractes der Blätter gegen Kesselstein, wozu sich in Californien eine Gesellschaft gebildet hat. Auch gewinnt man bereits ätherisches

1) Am. Journ. of Pharm. 1895, 300. 2) ebenda 592.

Oel aus Eucalyptus Globulus und Eucalyptus amygdalina und aus ersterem auch das darin zu 75 % vorhandene Eucalyptol. Auch Gewinnung von Oel von Eucalyptus citriodora ist in Aussicht genommen. Im Uebrigen pflanzt man Eucalyptus Globulus um die Orangengärten zur Abhaltung der Winde und benutzt das Holz allgemein zum Feueranmachen.

Behandelt man *australische Myrtaceen-Kinos* mit heissem Wasser und lässt die Auszüge erkalten, so entsteht eine Trübung, welche man bisher dem Catechin oder der Ellagsäure zuschrieb. Neuere Untersuchungen von J. H. Maiden und H. G. Smith[1]) haben jedoch ergeben, dass die Trübung von zwei organischen Körpern hervorgerufen wird, welche beide in dem Kino von *Eucalyptus hemiphloia* aufgefunden worden sind. Das Endesmin $C_{26}H_{30}O_8$ wird dargestellt durch Behandeln des gepulverten Kinos mit wasserhaltigem Aether. Nach dem Verdunsten desselben bleibt eine zum Theil krystallinische, zum Theil harzige Masse zurück, welcher das Endesmin durch Behandeln mit heissem absoluten Alkohol entzogen wird. Der Körper ist geruchlos, schmeckt schwach süss und krystallisirt in rhombischen Prismen oder Nadeln. Er ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, Aether, Essigäther und Chloroform, unlöslich in Benzol, Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunct liegt bei 99° C., die wässerige oder alkoholische Lösung ist neutral. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkler Farbe, jedoch nach wenigen Minuten wird die Lösung am Rande purpurfarben und nach einer halben Stunde ist sie vollständig purpurroth gefärbt. Salpetersäure löst das Endesmin mit gelber Farbe, rauchende Salpetersäure unter Explosion. Es ist leicht in kaltem Wasser und in wässeriger oder alkoholischer Kalilauge löslich. — Aromadendrin war der harzige Antheil, welcher mit dem krystallinischen Endesmin mit Aether dem Kino entzogen wurde und nach dem Behandeln mit absolutem Alkohol zurückblieb. Beim Schütteln mit Aether wurde auch dieser Körper krystallinisch und zwar in sechsseitigen Platten, welche bei 162° C. schmelzen, erhalten. Mit Kalihydrat gab der Körper eine bleibende hellgelbe Farbe. Schwefelsäure löste mit gelber Farbe, welche alsbald in Braun überging. Das Aromadendrin krystallisirt aus kochendem Wasser und wird leicht von Aether und Alkohol gelöst. — Auch aus dem Kino von Angophora lanceolata haben die Verfasser einen krystallinischen Körper dargestellt, welcher noch untersucht werden soll.

*Melaleuca Cajaputi Roxb. Histologisch-pharmakognostische Untersuchungen des Astes und der Blätter* hat P. Korpow[2]) ausgeführt. Die Zweige sind mit einer braunen, glatten Rinde bedeckt, welche von dem unten liegenden Holzkörper absteht. Letz-

---

1) Proc. Royal Society of N. S. Wales; durch Pharm. Journ. and Transact. 1895, IV, No. 1318, 261. 2) Dissert. Moskau; durch Pharm. Post 1894, 427.

terer ist in dem Zweige vorherrschend und umgiebt das Mark, welches gewöhnlich die Form eines unregelmässigen fünfzackigen Sternes hat. Die lanzettförmigen ganzrandigen kurzgestielten Blätter sind glatt und hart. Auf der unteren Blattfläche tritt der Hauptnerv deutlich hervor; die Nerven zweiter Ordnung (1—3 Paar) verlaufen parallel dem Blattrand und kreuzen sich an der Spitze desselben; die untergeordneten Nerven bilden ein dichtes Netz. Im Parenchymgewebe des Blattes sind zahlreiche Oeldrüsen sichtbar, auf den beiden Blattseiten bemerkt man ferner kahle Puncte in Form von Erhabenheiten. Die Blätter sind nach dem isolateralen Typus gebaut. In den Zellen des Mesophylls und der Palissadenschicht kommen Krystalle von oxalsaurem Kalk vor, und zwar hauptsächlich in der Nähe der Gefässbündel. Die Drüsen, welche das ätherische Oel beherbergen, entstehen an der Grenze der Palissadenschicht und des Schwammparenchyms und dringen tief in das Mesophyll hinein. Das Studium der allmählichen Entwicklung dieser Drüsen spricht für ihren lysigenen Ursprung. Die bei der makroskopischen Beschreibung des Blattes erwähnten dunklen Puncte erwiesen sich als Lenticellen, welche durch unvollständige Entwickelung des Korkgewebes entstanden sind. Der Zweig der untersuchten Pflanze ist nach dem ungeschlossenen kollateralen Typus gebaut. Im Hypoderm liegen einzelne Drüsen von ätherischem Oel. Bemerkenswerth ist das Vorkommen von Sclereidengruppen im Centrum des Markes.

*Syzygium Jambolanum* hat als Mittel bei Diabetes einen gewissen Ruf zu bewahren vermocht. Colosanti und Leoni [1]) ziehen aus ihren Beobachtungen folgende Schlüsse: Dreimal nahm unter dem Gebrauch des Mittels die Harn- und Zuckermenge deutlich ab (einmal bis zum fast völligen Verschwinden), im vierten Fall allerdings war keine Ab- sondern eine Zunahme zu bemerken. Alle Patienten fühlten sich während der Medication wohler und vertrugen das Mittel gut. Ob Rinde oder Samen, Decoct oder Fluidextract gegeben wurde, blieb sich scheinbar gleich. Von zwei Hunden, denen nach Minkowski's Vorschriften durch Pancreasexstirpation ein künstlicher Diabetes erzeugt wurde, war bei einem keinerlei Einfluss des Mittels, bei dem anderen dagegen ein langsamer Verlauf der Krankheit und zeitweilige bedeutende Abnahme des Zuckers zu constatiren. Die Verfasser glauben, wie Lewascheff, gestützt auf die angeblich stets günstigen Resultate der indischen Aerzte, dass die Beschaffenheit der Droge selber, speciell ihre absolute Frische, hier von maassgebendem Einfluss sei.

## Olacineae.

Ueber die *Coula-Samen vom franz. Congogebiet* berichten M. M. H. Lecomte und A. Hébert [2]). Die ersten Proben von Coula

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1895, 623. 2) Compt. rend. 1895, CXX, 200.

wurden 1845 durch Aubry-Lecomte von Gaboon mitgebracht und von Baillon untersucht, der darauf die Gattung Coula, Fam. der Olacineen, gründete. Der eine der Verf. fand im franz. Congogebiet einen Baum, auf den die Beschreibung von Baillon passt und der von den Schwarzen von Loango Koumounou, von den M'Pongués Coula genannt wird. Es ist dies ein 15—20 m hoher Baum, dessen alternirende, oberseits glänzende, zugespitzte Blätter ebenso wie die jungen Aeste rostfarben sind. Die Lamina ist 0,16—0,2 m lang, 0,06—0,07 breit. Die Blüten gleichen denen der Coula edulis, die wie Wallnüsse aussehenden Früchte weichen aber von denen der eben genannten Species, welche oben abgeplattet und glatt sind, etwas ab. Jede Frucht enthält einen einzigen kugeligen Samen von 1½ cm Durchmesser. Die Zellen des Endosperms der essbaren, angenehm brotartig schmeckenden Samen sind mit Fetttröpfchen gefüllt; die Samen geben 22 % Fett. Die Schale der Früchte dürfte wegen ihrer Festigkeit keine praktische Verwendung zulassen. Die mit Benzin von Fett befreite Samenmasse ist sehr stickstoffreich und deshalb wohl als Dünger oder Viehfutter zu verwenden. Das Fett ist fast reines Triolein, ein merkwürdiges Beispiel eines nur eine Säure enthaltenden Fettes.

### Oleaceae.

*Jasminum Glabriusculum.* Die Blätter enthalten nach W. G. Boorsma [1]) einen Bitterstoff, der schon durch Bleiacetat gefällt wird und eine braungelbe, wenig hygroskopische, scharf bittere Masse darstellt. Neben diesem Bitterstoff sind in den Blättern noch geringe Mengen eines wenig giftigen Alkaloïds vorhanden.

### Orchidaceae.

Ueber die *Stammpflanzen der verschiedenen Vanillesorten* giebt Rolfe [2]) im Kew Bulletin an, dass *Vanilla planifolia* Andr. die im südwestlichen Mexiko wachsende hauptsächlichste Vanillepflanze ist. *V. pompona* Schiede liefert die Vanille von Guadeloupe, *V. Gardneri Rolfe* die von Bahia und Brasilien. *V. appendiculata Rolfe* und *V. odorata Presl.* liefern essbare Schoten, werden aber nicht cultivirt, wohl aber die sehr wenig aromatische *Vanilla phaeantha* auf Jamaica und Trinidad. Im Ganzen giebt es bis jetzt 51 Species der Gattung Vanilla.

Der *Vanillebau in Mexiko* geschieht hauptsächlich in der Umgegend von Papantla, südwestlich vom Tuxpan-Fluss, ungefähr dreissig Meilen vom Golf von Mexiko. Die Pflanze wächst noch sehr häufig wild in den Wäldern und auf niedrigen Hügeln, und wird man auf das Vorhandensein der Gewächse schon von weitem durch den geradezu lästig werdenden starken Geruch aufmerksam. Die Vanille liebt einen lehmigen, mit Sand gemischten

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1895, Febr. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1318, 263.

Boden, der nicht zu trocken sein darf. Die Pflanzen, welche viel Aehnlichkeit mit dem Hopfen haben und auch dessen Cultur beanspruchen, werden gewöhnlich in eigens dazu cultivirten Fichtenwäldern gezogen, in welchen die einzelnen Bäume etwa 3 Meter von einander abstehen. Die Stecklinge der Vanillepflanzen werden an die Wurzeln der jungen Bäume gesetzt und die Pflanze umrankt bei ihrer Entwickelung schliesslich den ganzen Baum, schlingt sich dann zu den nächsten Bäumen und bildet das Ganze eine dunkle, feuchte und schattige Plantage, wie eine solche zum Gedeihen der Cultur erforderlich ist. Die Pflanzen, die eine Lebensdauer von 10 Jahren haben, ergeben einen lohnenden Ertrag erst im zweiten oder dritten Jahre; die Ernte fällt zwischen October und Januar. Bei dieser ist darauf zu achten, dass die Schoten nicht in grossen Quantitäten aufgeschichtet werden, da sie dadurch warm werden und an Aroma verlieren. Dieselben werden in kupfernen Büchsen bei einer Temperatur von etwa 50° erhitzt, darauf in leinenen Beuteln an der Sonne nachgetrocknet, worauf sie, zu 50 Stück in Staniol verpackt, zum Verkauf gebracht werden [1]).

Von Zeit zu Zeit werden *Vergiftungen mit Vanille* gemeldet, welche selten genau aufgeklärt werden können. Nach einigen Autoren soll die Vanille dadurch giftig werden, dass sie an den Stämmen von Jatropha Curcas L., welche Pflanze giftigen Samen und giftigen Milchsaft erzeugt, aufgezogen wird. Nach von Schroff wird den Vanilleschoten mittels des sehr giftigen Acajouöles (Cardol) ein glänzendes Aussehen gegeben. Beide Erklärungen klingen höchst unwahrscheinlich. Beachtenswerther erscheint die Mittheilung über eine kleine Milbe, welche in der Vanille vorkommt und welche bei den mit dem Verpacken der Vanille beschäftigten Arbeitern einen krätzeartigen Ausschlag an Gesicht und Händen hervorbringt. Eine weitere Ursache der Giftigkeit der Vanille können ptomaïnartige Körper sein, da die allgemein übliche Art der Aufbewahrung in dicht geschnürten und in Blech verpackten feuchten Bündeln die Entwicklung von Fäulnissproducten gewiss begünstigt. Dem kann indessen nach Fr. Töllner [2]) leicht dadurch vorgebeugt werden, dass man die Vanille über Kalk etc. austrocknet (Kalk-Trocken-Apparat von Töllner) und in luftdicht schliessenden Glascylindern aufbewahrt. In einer so behandelten Vanille können sich weder Milben einnisten, noch Ptomaïne entwickeln, noch können giftige Substanzen an die Vanilleschoten gelangen. Andererseits geht von dem ursprünglichen Aroma nichts verloren.

Ueber *Vanille* veröffentlicht W. Krebs [3]) eine nach wissenschaftlichen und kaufmännischen Quellen bearbeitete, sehr lesenswerthe und lehrreiche Abhandlung, auf welche ausführlicher einzugehen, der Raum nicht gestattet. Im ersten Abschnitt giebt

---

1) Mitgetheilt vom Internationalen Patentbureau Carl Fr. Reichelt, Berlin NW.; Apoth. Ztg. 1895, 469. 2) Pharm. Centralh. 1895, 450. 3) ebenda 487, 503. 517.

Verf. Aufschlüsse über *Anbau* und *Handelsverhältnisse*, in einem zweiten Abschnitt werden das *Vanillin* und *Vanille-Eis-Vergiftungsfälle und deren Ursachen*, in einem dritten Theil die *Präparationsweisen und Verfälschungen der Vanille* besprochen. Besonders erwähnenswerth ist, dass der Verbrauch der Vanille trotz der Fabrication von künstlichem Vanillin in stetem Steigen begriffen ist. Den bisherigen — auch den obigen — Aeusserungen über die Gründe der Vergiftungsfälle mit Vanille kann Verf. nicht zustimmen; nach seiner Meinung haben andere Zuthaten die verdächtig gemachten Speisen, mit grosser Wahrscheinlichkeit gerade das zur Kühlung angewendete Eis die Krankheitserscheinungen erzeugt und ist die Vanille unschuldig an ihnen; Bedenken sind zu erheben gegen die Aufbewahrung der Vanille in Metalldosen Gegen die von Töllner empfohlene Präparationsweise ist einzuwenden, dass die Vanille eine gewisse Feuchtigkeit auch in getrocknetem Zustande des Aussehens und der Verwendbarkeit sowie der Ausnutzung halber behalten muss. Einlegen und Transport in Gläsern, wie von Töllner verlangt wird, sind ausserdem für den Grosshandel wegen der erwachsenden Vermehrung von Raum und Gewicht von vornherein ausgeschlossen. Für ihn bleibt schon in dieser Hinsicht diejenige Präparation die annehmbarste, von welcher Raum und Gewicht auf die denkbar kleinsten und doch umfassendsten Beträge zusammengepresst werden. Das kann von keiner anderen Präparationsweise in dem Grade geleistet werden, wie durch die vom Verfasser vorgeschlagene Extraction der gesammten Duftstoffe aus den Früchten und die Darstellung dieses Gesammtextractes in krystallisirter Form.

Das Pharm. Journ.[1]) berichtet über eine merkwürdige *Fälschung von Vanille.* Der erfinderische Fälscher, welcher sein Handwerk allerdings nicht lange hat treiben können und verurtheilt worden ist, weichte werthlose, extrahirte Vanilleschoten auf, tauchte die halbgetrockneten Schoten dann in Benzoëtinctur und bestreute dieselben zuletzt mit feinem Glaspulver, um die äussere Beschaffenheit der Waare möglichst nachzuahmen.

W. Busse[2]) berichtet über *Früchte von Vanilla aromatica.* Letztere waren aus dem Garten von Peckolt in Rio, woselbst sie ohne besondere Cultur und unter Insectenbestäubung gewachsen waren. Noch im grünen Zustande gesammelt, war ihre Farbe inzwischen in ein eigenthümliches Braun übergegangen; eine besondere Behandlung behufs Hervortreten des Aromas hatten die Früchte nicht erfahren, dagegen waren sie von einer solchen Grösse, Breite und Schwere, wie sie selbst in den besten Sammlungen selten, im Handel nie vorkommen.

*Vanilla guianensis Splitgerber.* Diese in der Parfümerie verwendete Art kommt in Surinam vor. Eine C. Hartwich[3]) vorliegende Frucht ist 16 cm lang, an der breitesten Stelle 2,4 cm

1) Durch Pharm. Ztg. 1895, 743. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1895.
3) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 381.

breit, 0,9 cm dick, stark und tief, längsstreifig, längsrunzelig, etwas gedreht und einigermassen fleischig. Der Geruch erinnert an den der Tonkabohnen. In der Aussenwand der Epidermiszellen fallen hier viele stärker lichtbrechende Körnchen auf, bis zu 6 $\mu$ Grösse, welche Hartwich für locale Ausbildungen von echter Cuticula hält, während die Membranen, in die sie eingelagert sind, nur schwach cuticularisirt sind. Eine andere interessante Eigenthümlichkeit der Früchte besteht in der Form und der Grösse der Chromatophoren. In den nach aussen gelegenen Schichten des Parenchyms bestehen sie aus einem rundlichen Körper und einem Krystalloid, welch letzteres nur selten fehlt. Weiter nach innen wird das Krystalloid länger, während die Grundsubstanz des Chromatophors an Masse abnimmt, bis zum fast vollständigen Schwinden. Oxalatraphiden kommen in der Frucht sehr selten vor, dagegen sind die Zellkerne ausserordentlich gross; sie übertreffen die der Vanilla planifolia um das 3—4fache und sind oft unregelmässig gelappt.

*Vanillin* konnte durch v. Lippmann[1]) auch in den Blüthen von *Nigritella suaveolens*, einer oberhalb Mürren zahlreich vorkommenden Orchidee, nachgewiesen werden. Ausserdem ist im Auszuge der Blüthen noch eine entschieden nach Heliotropin oder Piperonal riechende Substanz vorhanden, die jedoch nicht isolirt werden konnte.

## Palmae.

*Araucaria brasiliana.* Die Samen, in den südlichen Provinzen Brasiliens ein geschätztes Nahrungsmittel, die wie Kastanien geröstet genossen werden, bestehen nach M. Elfstrand[2]) der Hauptmasse nach (und zwar sowohl Endosperm als Embryo) aus Stärke, die den Amylumkörnern in Tubera Jalapae ausserordentlich ähnlich ist.

*Metroxylon.* Ueber *Sagocultur in der Provinz Dent in Britisch-Nordborneo* liegt ein Consularbericht vor, wonach dort sowohl Metroxylon Sago, die echte Sagopalme als auch Metroxylon Rumphii, die dornige Sagopalme Sago liefern. Die letztgenannte Art, kleiner und am Stamme mit 1½ bis 3 Zoll langen Dornen besetzt, geht weiter ostwärts als die echte Sagopalme und ist namentlich in Neu-Guinea und auf den Molukken verbreitet. Die Sagopalme gedeiht vorwaltend auf feuchtem Boden, der periodischen Ueberschwemmungen ausgesetzt ist; auf sumpfigem Boden bleibt die Pflanze klein und giebt wenig Ausbeute. Die dornige Art wird zum Pflanzen bevorzugt, weil sie von den wilden Schweinen wegen der Dornen nicht so leicht zerstört wird; auch soll der Ertrag an Sago grösser sein. Beide Bäume erreichen eine Höhe von 24 bis 42 Fuss und am Fusse des Stammes einen Durchmesser von 1 bis 3 Fuss. Jeder Baum liefert 4—5 Pikuls rohen Sago (530 bis

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895. 2) Upsala Läkarefös. Förh. Bd. 30. 558.

660 Pfd.). Die Sagopalme braucht 5—7 Jahre zur Reife; vom dritten Jahre ab treibt sie Schösslinge, die man zum Theil stehen lässt, zum Theil zur Anlage neuer Pflanzungen benutzt. Während des fünften Jahres kann der Baum gefällt werden; im siebenten Jahre sind 3—4 zur Ausbeutung geeignete Bäume vorhanden. Lässt man die Sagopalme blühen, so nimmt ihr Mark ab; die Früchte reifen in 2—3 Jahren, worauf die Pflanze abstirbt. Werden die reifen Stämme nicht regelmässig abgehauen, so degenerirt die ganze Pflanzung, und die einzelnen Bäume bleiben niedriges Gestrüpp [1]).

*Serenoa serrulata Benth & Hook.* Die *Palmetto-Palme* wächst in den südlichen Staaten Nordamerikas, speciell in Georgia, Florida, Alabama, Südcarolina, Louisiana und Texas. Die frischen Beeren werden als Sedativum und Diureticum, neuerdings auch als anregendes Mittel auf die Drüsen der Geschlechtsorgane arzneilich verwendet. Besonderes Interesse besitzt nach Schnitzer [2]) die Pflanze ihres hohen Gerbstoffgehaltes wegen (11,5—12 %), welcher auch technisch verwendet wird. Die Serenoa serrulata ist ein immergrüner Baum mit gerippten, fächerartigen Blättern von 1—1,5 m Durchmesser, horizontal wachsendem Stamm und zahlreichen 4 cm starken Wurzeln, welche denselben auf dem Boden festhalten. An jeder Knospe entspringen alljährlich 4—6 Blätter, die für zwei Jahre grün bleiben, hierauf aber eine graugelbe Farbe annehmen und alsdann werthlos sind. Die Stämme dieser Blätter erreichen eine Länge von 50 cm bis 1,5 m und sind mit einem grünen glänzenden Schild bedeckt. Da das Wachsthum dieser Palmengattung ein continuirliches ist und somit ein Fallen oder Steigen ihrer Säfte nicht stattfindet, so kann zu jeder Jahreszeit mit dem Einernten ihrer Blätter und Stämme begonnen werden. Der Gerbstoff wird aus den zerschnittenen Blättern mit heissem Wasser ausgelaugt; die Lauge bildet an Ort und Stelle die direct zur Verwendung kommende Gerbstofflösung, welche vor dem Versandt eingedampft wird. Aus dem verbleibenden Rückstande wird die Pflanzenfaser abgeschieden, welche nach vorausgegangenem Bleichprocess ein werthvolles und gesuchtes Material bei der Erzeugung von Gespinnsten zu Tauwerk, Stricken etc. bildet. Das Gerbeverfahren ist das nämliche wie mit Quebracho. Die Qualität des mit Palmetto gegerbten Leders soll dem mit Eichenrinde gegerbten ebenbürtig sein, so dass dieser Gerbstoff auch dem inländischen Mark sich erschliessen dürfte.

## Papaveraceae.

Den *Nachweis von Fumarin in verschiedenen Papaveraceen* hat Battandier [3]) geführt. In Bocconia frutescens L., einer ursprünglich in Westindien und Mexiko einheimischen Papaveracee, deren Saft, wie bei uns die gelbe Milch von Chelidonium majus,

1) Durch Pharm. Ztg. 1895, 543. 2) Chemiker Zeitung 1895, XIX, 167. 3) Compt. rend. T. 120. 1276.

zum Beizen von Warzen Volksmittel ist, begleitet das Fumarin ein anderes Alkaloid, Bocconin, das sich mit Schwefelsäure pfirsichblüthenroth färbt, und ein drittes, dem Chelidonin ähnliches und in grossen Mengen vorhandenes: Chelerythrin. Von letzterem konnte Battandier 5 g aus 1 kg Rinde gewinnen. Auch Esscholtzia californica enthält reichlich Chelerythrin, wodurch sich vorwaltend der brennende Geschmack erklärt, den übrigens auch die fumarinhaltigen Pflanzensäfte zeigen. Auch in Glaucium luteum findet sich Fumarin.

*Papaver somniferum.* Die *Einsammlung und weitere Behandlung von Fructus Papaveris immaturi* besprach Alpers[1]). Derselbe macht darauf aufmerksam, dass meist die Hälfte der den Grossisten angebotenen Mohnköpfe in Folge mangelhafter Trocknung unbrauchbar sei, in Folge davon, dass bei der Zubereitung der Mohnfrüchte zu Arzneizwecken die alte Gewohnheit, die Früchte zum Trocknen in ganzem Zustande hinzuwerfen, beibehalten wird. Es ist dies daran Schuld, dass bei nicht ganz besonders günstiger Witterung das Abwelken der saftigen, fast fettigen, unreifen Mohnfrüchte nur schlecht und unter theilweiser Zersetzung ihrer Bestandtheile vor sich gehen kann. Würde jeder Mohnkopf beim Pflücken sogleich mit einem geeigneten Messerchen der Länge nach (nicht quer!) geschlitzt oder auch vollständig in zwei Theile getheilt, so könnte das Abtrocknen sofort, von Innen und Aussen zugleich, vor sich gehen und eine Art Fäulniss des Innern, wie bei den ganzen Köpfen, nicht eintreten. Natürlich würde durch die Halbirung der Früchte deren Ausbeute, dem Gewichte nach, durch das Ausfallen der Samen ja kleiner, was aber gar keine Rolle spielt, da die Samen, der Vorschrift gemäss, doch beim Gebrauch zu entfernen sind. Wer die Mohnköpfe durchaus im ganzen Zustande trocknen will, muss dieselben, wie Wiggers lehrte, auf die Narbe gestellt einzeln placiren und starker Zugluft aussetzen.

Ueber den derzeitigen *Umfang der Opiumproduction* berichteten Gehe & Co.[2]) u. A.: Die Jahresproduction der Türkei beträgt im Durchschnitt 400,000 Ko., deren Absatz zumeist nach Europa und Amerika stattfindet. Die Opiumcultur nimmt in Kleinasien immer grössere Ausdehnung an, weil die Mohnpflanze von den Heuschrecken meist verschont bleibt und der relativ hohe Werth des Opiums die im Innern enorm hohen Transportkosten eher verträgt als andere Feldproducte. Anders liegen die Verhältnisse in Persien. Dort soll die Cultur im Rückgange begriffen sein, weil man jahraus jahrein dieselben Felder ohne ausreichende Düngung mit Mohn bestellt. Ganz bedeutend wird die türkische Opiumproduction von der in Indien übertroffen, die mit durchschnittlich 6 Mill. Kilo angegeben wird, wovon die eine Hälfte in den Regierungsculturen zu Patna und Benares, die

---

1) Pharm. Ztg. 1895, No. 58. 2) Handelsber. 1895, April.

andere von Privatunternehmern in den von Britischem Gebiete umschlossenen unabhängigen Staaten erzeugt wird. Der grösste Opiumproducent — und zugleich auch der grösste Opiumconsument — ist jedoch China. Seine Jahresproduction wird auf durchschnittlich 13 Millionen Kilo geschätzt; daneben bezieht es ca. 5 Millionen Kilo von Indien. In China nimmt sowohl der Anbau von Opium wie auch der Verbrauch immer grössere Ausdehnung an. Der allgemeine Opiumgenuss wird in China als das grösste Hemmnis des wirthschaftlichen Fortschritts angesehen; aber seine Beseitigung scheint auf unüberwindliche Hindernisse zu stossen, da alle Anstrengungen, ein Einfuhrverbot einzuführen, das man als Vorbedingung für die Möglichkeit, den inländischen Anbau zu verhindern, betrachtet, bis jetzt an dem Widerstande der Bevölkerung und an der Wichtigkeit die das Opium als Steuerobject für die Einkünfte des Staates bietet, gescheitert sind.

Der *Opium-Handel Kleinasiens,* nach Mittheilungen der französischen Handelskammer zu Smyrna [1]). Das ausgiebigste Wachsthum der Mohnpflanze zeigen die centralen Theile Kleinasiens mit ihrem sandigen oder kalkigen Boden, welcher allerdings gut gedüngt werden muss. Es werden verschiedene Aussaaten gemacht, aber geerntet wird nur zweimal; im Herbst und im Frühjahr. Die Herbstaussaat beginnt Ende September und liefert den grössten Theil der Ernte. Gewöhnlich lässt man nur so viele Pflänzchen weiter wachsen, dass jede einen Umkreis von 75 cm besitzt. Von November bis März schützt eine Schneedecke die Anpflanzungen vor den Unbilden der Witterung. Im März entwickeln sie sich kräftig und erreichen bald eine Höhe von 15 m. Jede Pflanze producirt 5—30 Kapseln, welche gewöhnlich ovale Form besitzen und im „reifen“ Zustande blassgelb gefärbt sind. Dies ist der Zeitpunkt zur Bewerkstelligung der Einschnitte. Diese werden gewöhnlich nach Sonnenuntergang gemacht und der ausfliessende Saft am nächsten Morgen aufgefangen, getrocknet, in Kuchen geformt und in Mohnblätter eingewickelt. Man unterscheidet in Kleinasien folgende Sorten: 1. Malatia, Tokat, Zileh, die beste Qualität, von den chinesischen Opiumrauchern wegen ihres delikaten Geschmackes bevorzugt. Es enthält 8—10 % Morphin. 2. Boghadich, ebenfalls eine sehr gute Sorte, welche bei den Rauchern Central-Amerikas besonders beliebt ist. 3. Yerli. Alles Opium, welches in der Umgebung von Smyrna geerntet wird, wird Yerli genannt. Es ist geringwerthiger wie Boghadich aber reich an Morphin und wird hauptsächlich medicinisch verwendet. 4. Chaüe ist dem Yerli gleichwerthig. 5. Salonica. Die Opiumcultur bei Saloniki ist neueren Datums; mindestens die Hälfte besitzt die Qualität des Boghadich. 6. Karatrissar. Die Umgebung von Karatrissar producirt das meiste Opium, welches namentlich nach England, Amerika und Holland ausgeführt wird. Es ist von guter Qualität und enthält ca. 9—12 % Morphin.

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1278. 527.

7. Adeth (der türkische Ausdruck für gewöhnlich). Diese Sorte wird nach China und Amerika verschifft und enthält höchstens 9,5 % Morphin. 8. Chinquiti. Diesen Namen führt Opium aus dem Innern Kleinasiens; es ist häufig mit fremden Bestandtheilen durchsetzt und enthält nie mehr als 9 % Morphin. 9. So-so ist die schlechteste Sorte, welche ebenfalls aus dem Innern kommt und eine Mischung verschiedener Qualitäten darstellt. Der Morphingehalt schwankt zwischen 9 und 11 %.

Die indische Regierung hat an alle Opiumagenten die Aufforderung zu statistischen Beiträgen über *Gewinnung und Verkauf von Opium in Indien* erlassen und gleichzeitig zu Experimenten aufgefordert, um die Frage zu entscheiden, ob die geringere Quantität des Morphins im indischen Opium auf dem Processe der Opiumbereitung beruht, oder ob das Alkaloid in dem Mohnsafte selbst fehlt. Die Bemühungen, das indische Opium trotz seines geringen Morphingehaltes zur Darstellung von Morphin auszubeuten, scheinen keinen Erfolg zu versprechen. Nach der Ansicht von Watts soll in Indien dadurch, dass der frische Mohnsaft in porösen irdenen Gefässen gesammelt und dass von diesen eine grosse Menge der in dem Safte enthaltenen Flüssigkeit absorbirt wird, womit auch ein Theil des Morphins verloren gehe, ein morphinärmeres Product an die Faktoreien gelangen. Es würde sich dies in ziemlich einfacher Weise durch vergleichende Analysen frisch gesammelten Opiumsaftes und des in den Faktoreien eingelieferten Opiums constatiren lassen [1]). — Dass übrigens der Opiumgebrauch in China weder durch den Krieg, noch durch die dort allerdings zur Liebhaberei gewordene Einspritzung von Morphin abgenommen hat, beweisen neuere Consularberichte wonach z. B. in Ichang der Handel in einheimischem Opium eine enorme Entwicklung zeigt und die Droge in beträchtlicher Menge von Chungking in andere Provinzen ausgeführt wird [2]).

Zur *mikroskopischen Kenntniss des Opiums* lieferte Mjöen [3]) einen Beitrag. In dem Anatomischen Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde, herausgegeben von Prof. Tschirch und Dr. Oesterle, macht Tschirch darauf aufmerksam, dass bei der Gewinnung von Opium „durch das Abkratzen der Tropfen von der jungen, sehr weichen Kapsel fast immer ein kleines Stück der Fruchtschalepidermis von den Wundrädern mit abgerissen wird.“ „Diese Fetzen der Fruchtschalepidermis“, sagt er weiter, „finden sich denn auch stets im Opium und sind selbst im Opiumpulver noch ohne Schwierigkeit aufzufinden. Sie bilden das charakteristische Element derselben.“ Die von Tschirch untersuchten Opiumsorten stammten sämmtlich aus Kleinasien. — Da die Gewinnung des Opiums in Persien und Indien eine andere ist, so war es von Interesse zu untersuchen, ob man die Fetzen der Fruchtschalepidermis auch bei diesen Opiumsorten findet. Wäh-

1) Pharm. Journ. Tr. 1895. Sept. 7, 207. 2) Ebenda 208.
3) Arch. d. Pharm. 1895, 533.

rend in Kleinasien der Schnitt rings um die Kapsel geführt wird, geschieht das Anschneiden der Mohnkapseln in Persien und Indien durch einen senkrechten Schnitt, und ausserdem wird der Tropfen, der sich am unteren Ende des Schnittes ansammelt, noch im halbflüssigen Zustande gesammelt, so dass bei dieser Sammelweise nur ausnahmsweise etwas von der Fruchtwand mitgerissen wird. Im persischen Opium wird fast regelmässig Stärke (als Verfälschung) aufgefunden. Um die Fruchtwandreste aufzufinden, zieht man entweder eine Probe erst mit Weingeist und dann mit Wasser aus und legt den Rückstand in einer gesättigten, wässerigen, Lösung von Chloralhydrat unter das Mikroskop. Diese Methode bietet kaum Vortheile gegenüber der einfacheren: direct auf dem Objectträger mit Chloralhydrat zu behandeln und, wenn nöthig, schwach zu erwärmen. Die letztere Methode zieht Mjöen sogar vor. Auf Grund der an 16 Sorten der Tschirch'schen Sammlung in Bern und an 43 Sorten der Vogl'schen Sammlung in Wien ausgeführten derartigen Prüfungen kommt Mjöen zu nachstehender Aufstellung, in welcher die europäischen und ägyptischen Opium-Sorten ausser Acht gelassen sind: 1. Sind Fruchtwandreste vorhanden, so hat man kleinasiatisches Opium vor sich. 2. Sind keine Fruchtwandreste und viel Stärke nachweisbar, so stammt die Sorte aus Persien. 3. Sind keine Fruchtwandreste und auch keine Stärke vorhanden, so haben wir es wahrscheinlich mit indischen oder chinesischen Sorten zu thun.

Eine eingehende *Untersuchung von chinesischem Opium* hat Fr. Browne[1]) ausgeführt nicht bloss in Rücksicht auf die Erforschung des Morphingehaltes, sondern auch mit Rücksicht auf den Gehalt anderer physiologisch wirksamer Bestandtheile, sowie auf die Unverfälschtheit der Droge selber. Das Prüfungsmaterial bestand aus unzweifelhaft echter Ernte aus den Provinzen Kwei-chou, Yunnan, Szechuen. Das Kwei-chou-Opium besteht aus flachen, ovalen Kuchen von je 1$^1/_3$ Pfd. engl. Gewicht, die zunächst in weisses Seidenpapier, dann in dünnes braunes Papier eingewickelt sind und mit einer in chinesischen Schriftzeichen abgefassten Etiquette versehen werden, die den Namen der betreffenden Provinz und den des Käufers trägt. Das dunkelbraune Opium fühlt sich ölig an, hat einen körnigen, fast harten Bruch und besitzt einen starken, narkotischen Geruch. Das Yunnan-Opium besteht aus ähnlichen flachen, auf ähnliche Weise eingehüllten und signirten Kuchen. Die durch und durch schwarze Droge bildet eine plastische, glatte, fast harte Masse, die sich nicht ölig anfühlt und gut aussieht und riecht. Die Packung des Szechuen-Opiums ist eine ähnliche, doch wird die Waare, damit sie die Form bewahrt, oft 10fach in Seidenpapier eingewickelt, so dass dieses bis 20 % ihres Gewichtes ausmacht. Dieses Opium besitzt glänzend schwarze Farbe, fühlt sich weich und nicht ölig an und besitzt einen guten Geruch. Indess

1) Pharm. Journ. Transact 1895. No. 1329, 493.

ist es in unregelmässiger Weise mit Papierfetzen durchsetzt. — Die Gewichtsbestimmung ermittelte zunächst den Gehalt an Feuchtigkeit, den Aschengehalt und die Löslichkeit in kaltem Wasser. Die Morphinmenge wurde nach der Vorschrift der brit. Pharm. und dann nach einer besonderen Methode ermittelt. Letztere diente auch dazu, den Gehalt an Narkotin, Papaverin, Narcein, Thebain und Codein zu ermitteln. Die chemische und mikroskopische Prüfung erstreckte sich weiter auf die Anwesenheit von Stärke, Zucker, Gummi, Gerbsäure und Verunreinigungen. Die drei Sorten enthielten jedoch, mit Ausnahme des mit Papier verunreinigten Szechuen-Opiums, keine derartigen Stoffe. Die Alkaloidbestimmung geschah folgendermaassen: 50 g Opium, dessen Feuchtigkeitsgehalt vorher ermittelt war, wurden mit warmem Wasser erschöpft; der unlösliche, leicht getrocknete Theil wurde in einem Extractionsapparat mit Aethylalkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung abgedampft, der Verdampfungsrückstand mit Sand vermischt, aus dieser Mischung die zunächst beträchtlichere Alkaloidmenge mit 2procentiger wässeriger Essigsäure ausgezogen, worauf man die letzten Spuren unter Anwendung gelinder Wärme mit concentrirter Essigsäure extrahirte. Die Alkaloidlösungen wurden alsdann mit $NH_3$ gefällt, der Niederschlag wurde abgetrennt und die Flüssigkeit solange mit Amylalkohol geschüttelt, bis alles Alkaloid entfernt war. Die Verdampfungsrückstände der amylalkohol. Lösung behandelte man gemeinsam mit den durch die Ammoniakfällung erhaltenen Niederschlägen mit kochendem Aethylalkohol. Die verdampfte alkoholische Lösung hinterliess eine schwärzliche, im wesentlichen aus Alkaloidkrystallen bestehende Masse. Zur Trennung der einzelnen Alkaloide verwendete Verfasser eine Modification des Plugge'schen Verfahrens, da es galt, die Trennung der Alkaloide so durchzuführen, dass man letztere in ziemlich reinem Zustande erhielt. Die Untersuchung ergab, dass die Qualität des chinesischen Opiums im Allgemeinen ziemlich tadellos ist, wenn das Szechuen-Opium augenscheinlich auch sehr nachlässig, wahrscheinlich auf Papier eingesammelt wird. Die Resultate der Analyse giebt die folgende Tabelle, wonach in 100 Th. trocknen Opiums vorhanden sind:

| | Kwei-chou | Yunnan | Szechuen |
|---|---|---|---|
| Morphin | 4,321 | 9,487 | 11,271 |
| Narkotin | 1,968 | 6,151 | 6,612 |
| Papaverin | 0,848 | 0,404 | 0,334 |
| Narceïn | 0,692 | 0,562 | 0,769 |
| Thebaïn | 0,901 | 0,817 | 0,763 |
| Codeïn | 0,065 | 0,157 | 0,181 |
| Morphin (nach der Methode der Brit. Ph.) | 3,83 | 8,94 | 9,86 |
| In kaltem Wasser unlösliche Materie | 51,62 | 40,50 | 44,19 |
| Feuchtigkeit | 24,83 | 29,72 | 38,21 |
| Asche | 4,58 | 3,13 | 2,24 |

Der Rauchwerth des Opiums hängt keineswegs von seinem Morphingehalt ab. Ein Vergleich der drei Extracte ergab, dass das aus Kwei-chou Opium in dieser Hinsicht obenan steht, dann folgt das Yunnanextract und zuletzt kommt das aus der Szechuen-Droge, obwohl letztere mehr Morphin enthält als erstere.

Das *griechische Opium*, welches im Garten der landwirthschaftlichen Schule in Athen cultivirt wird, wurde von A. K. Dambergis[1]) untersucht und enthielt Wasser 14,38, Narcotin (Papaverin etc.) 1,81, Morphin 13,17, Asche 3,49, in Wasser unlösliche Bestandtheile 30,42 %. Wenn man diese Resultate mit denjenigen vergleicht, welche von E. Dieterich im Jahre 1894 erzielt wurden („Ueber die Analyse verschiedener Handelssorten von Opium"), so ergiebt sich, dass das griechische Opium mehr Morphin enthält, als das chinesische, das persische, das indische und die meisten Sorten des türkischen.

Henri Moissan[2]) berichtet über die *Analyse einiger Proben von Rauch-Opium*. 1. Patna-Chandôo von sirupartiger Consistenz und angenehmem Geruch. Die Probe soll zehn Jahre alt sein. 2. Chandôo von Wenchow (Provinz Che-Kiang-China) in Shanghai zubereitet. Es ist flüssiger als die vorige Probe und nur halb so werthvoll; der Geruch ist weniger angenehm. 3. Frisches Saïgon-Opium. — Die Analysen ergaben folgende Resultate:

| | I Patna | II Wenchow | III Saïgon |
|---|---|---|---|
| Wassergehalt | 27,20 % | 22,71 | 32,12 |
| Trockenes Extract | 72,80 „ | 77,29 | 67,88 |
| In $H^2O$ löslich } auf trockenes Extract berechnet | 74,17 „ | 94,34 | 97,20 |
| „ „ unlöslich } auf trockenes Extract berechnet | 25,83 „ | 5,66 | 2,80 |
| Gesammtasche | 2,68 „ | 10,37 | 4,12 |
| Morphin | 8,97 „ | 6,20 | 7,30 |
| Glykose | — | 22,50 | 1,20 |
| Schwefel | 0,61 „ | 1,19 | — |
| Chlor | Spuren | Spuren | — |
| Acidität auf $H^2SO^4$ ber. | 1,73 | 4,10 | 4,87 |

Hiernach ist No. I ein sehr gutes Product, No. III weniger gut, No. II dagegen sicher verfälscht.

Neue Beiträge zur *Bestimmung des Morphins im Opium* lieferte E. Dieterich[3]). Schacherl (s. Jahresber. 1894. 149) hatte gefunden, dass das Morphin der Flückiger'schen Methode reiner sei, als das der Helfenberger oder Arzneibuchmethode, dass die Resultate der Flückiger'schen Methode zu niedrig, der Arzneibuchmethode zu hoch seien, dass sich die der ersteren Methode bei

1) Pharm. Post 1895, 609. 2) Journ. de Pharm. et de Chem. 1895. II. 58. 3) Pharm. Centralh. 1895, 21.

derselben Reinheit des Morphins aber erhöhen lassen, wenn man den Alkoholzusatz vermindert. Schacherl empfahl endlich die Dieterich'sche (Helfenberger) Methode durch Titration zu controliren.

Gegen diese Befunde wendet sich Dieterich, indem er zunächst darauf hinweist, dass die Arzneibuchmethode veraltet und durch eine im Jahre 1890 endgültig festgestellte Methode ersetzt sei (s. Jahresber. 1890). Bezüglich der Titration spricht nach Dieterich vieles für die Partheil'sche Methode (ebenda 1892), wenn letztere unter Berücksichtigung der Alkalinität des Glases gehandhabt wird. Die angeblich grössere Reinheit des Flückiger'schen Morphins bestreitet Dieterich, indem er dasselbe je nach dem Narkotingehalte des Opiums für mehr oder minder narkotinhaltig erklärt. Zur Klärung der Angelegenheit stellte Dieterich folgende Fragen auf:

1. Lässt sich Morphin auf sichere und einfache Art und Weise durch Titration und zwar durch directes oder Rücktitriren bestimmen?

2. Verhält sich Narkotin bei der Titration indifferent, bezw. ist es möglich, den Morphingehalt einer Morphin-Narkotinlösung durch Titration zu ermitteln?

3. Wie verhalten sich die auf gewichts- und maassanalytischem Wege erhaltenen Zahlen zu einander

a) bei dem nach der Flückiger'schen Methode,
b) bei dem nach der Flückiger'schen Methode mit den von Schacherl vorgeschlagenen 5 g Alkohol und
c) bei dem nach der Helfenberger Methode erhaltenen Morphin?

Ad 1 ergaben die angestellten Versuche, dass mit Rücktitriren bessere Resultate erzielt wurden, als mit directem Titriren. 0,4 g Morphin wurden unter Erwärmen in 5 cc $^1/_{20}$-Norm.-Schwefelsäure gelöst und auf 100 cc aufgefüllt, worauf zweimal je 40 cc der Lösung in einer Porzellanschale unter Zusatz von 5 Tropfen Hämatoxylinlösung mit $^1/_{20}$-Norm.-Kalilauge zurücktitrirt wurden. Die Berechnung wurde mit und ohne Berücksichtigung der Alkalität des Glases ausgeführt. Durch die Alkalität des Glases waren 0,25 cc $^1/_{20}$-Norm.-Schwefelsäure verbraucht worden. Die verschiedenen Einzelversuche ergaben, wenn die Alkalität des Glases nicht berücksichtigt wurde, 1,61—2,54 % zu hohe, und wenn sie berücksichtigt wurde, 0,05—0,64 % zu niedrige Zahlen. Nimmt man an, dass das zu untersuchende Opium 10 % Morphin enthalten würde, so würden im ersteren Falle 0,161—0,254 % zu viel und im letzteren 0,005—0,064 % zu wenig Morphin gefunden worden sein. Die letzteren Resultate müssen als sehr günstig bezeichnet werden, es kann daher die Titration des reinen Morphins unter den vorstehenden Bedingungen als sicher empfohlen werden.

Ad 2. Da das Narkotin neutral ist und saure Salze bildet, so war anzunehmen, dass es möglich sein würde, in einem Gemische aus Morphin und Narkotin den Gehalt an Morphin durch Titration zu bestimmen. Die zahlreichen, mit den verschiedensten Indicatoren angestellten Versuche ergaben indessen derartig ungenaue Resultate, dass die Titration in diesem Falle nicht em-

pfohlen werden kann. Schacherl muss demnach mit dem nach Flückiger gewonnenen, narkotinhaltigen Morphin zu hohe Zahlen erhalten haben.

Ad 3 wurde eine Anzahl vergleichende gewichts- und maassanalytische Proben nach den drei fraglichen Methoden bestimmt. Es ergab sich hierbei, dass der Unterschied zwischen den durch Wägen und den durch Titriren gefundenen Procenten bei der Helfenberger Methode im Durchschnitt etwas grösser ist, als bei der Flückiger'schen. Berücksichtigt man aber den Narkotingehalt der letzteren, so fallen die Zahlen zu Gunsten der ersteren aus. Nimmt man bei der Flückiger'schen Methode statt der vorgeschriebenen 12 g nur 5 g Alkohol, so sind die Unterschiede zwischen gewogenem und titrirtem Morphin bedeutend grösser. Ausserdem ist das Morphin bedeutend stärker gefärbt. Die Behauptung Schacherl's, dass das Morphin durch Verminderung des Alkohols nicht erheblich unreiner erhalten werde, ist demnach hinfällig. Die Versuche bestätigten im Uebrigen wieder, dass man nach Flückiger zu niedrige Werthe erhält, und dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Ergebnissen dieser Methode grösser sind, als bei der Helfenberger.

Die Hauptergebnisse der vorstehenden Arbeit lasse ich kurz dahin zusammenfassen:

1. Morphin lässt sich auf sichere Art und Weise unter Zugrundelegung des Helfenberger Verfahrens nach folgendem Gang titrimetrisch bestimmen. Man behandelt das Opium zunächst genau nach der Helfenberger Morphinbestimmungsmethode[1]), statt aber das schliesslich erhaltene Morphin bei 100° C. zu trocknen und nach dem Erkalten zu wägen, trocknet man das Filter mit dem Morphin nur so weit, dass sich das Morphin mit Hülfe eines Pinsels in das zum Ausfällen benutzte Glas zurückbringen lässt; den Inhalt des Glases löst man dann durch gelindes Erwärmen in 50 cc $^1/_{20}$-Normal-Schwefelsäure, bringt die Lösung in ein 100 cc-Kölbchen, spült einige Male mit Wasser nach und füllt schliesslich bis zur Marke auf. Zweimal je 40 cc titrirt man unter Zusatz von 5 Tropfen Hämatoxylinlösung (1:100) mit $^1/_{20}$-Normal-Kalilauge zurück. Multiplicirt man die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{20}$-Normal-Schwefelsäure, welche das in den 40 cc enthaltene Morphin gebunden hat, mit 0,947, so findet man den Procentgehalt des Opiums an wasserhaltigem und multiplicirt man mit 0,89, an wasserfreiem Morphin. Den Wirkungswerth der $^1/_{20}$-Normal-Schwefelsäure bezw. den Einfluss, welchen die Alkalität des Glases ausübt, bestimmt man in der Weise, dass man mit 50 ccm $^1/_{20}$-Normal-Schwefelsäure, genau wie vorstehend angegeben ist, einen blinden Versuch ausführt.

2. Der Morphingehalt einer Morphin-Narkotinmischung lässt sich weder mit Hämatoxylin, Cochenille, Rosolsäure, Lackmoid, Tropäolin noch Methylorange als Indicator bestimmen. Bessere, aber doch noch nicht befriedigende Resultate erhält man, ebenfalls nur unter Berücksichtigung der Alkalität des Glases, mit Jodeosin als Indicator.

3. Bei der Flückiger'schen Methode ist der Unterschied zwischen den auf gewichts- und auf maassanalytischem Wege erhaltenen Zahlen im Durchschnitt etwas geringer als bei der Helfenberger. Der Grund hierfür liegt nicht in der grösseren Reinheit des nach diesem Verfahren erhaltenen Morphins, sondern im Gegentheil in einem die Titration beeinflussenden höheren Gehalt an Narkotin.

1) Helfenberger Annalen 1890, S. 66; Ph. Centralh. 1890, S. 597.

4. Setzt man bei der Flückiger'schen Methode statt 12 g nur 5 g Alkohol hinzu, so erhält man allerdings eine bedeutend höhere Ausbeute, aber auch wesentlich unreineres Morphin. Ausserdem schwanken die Resultate nicht unbedeutend untereinander.

5. Besondere Vortheile bietet die Titration gegenüber der Wägung auch beim Helfenberger Verfahren nicht, da sich die Wägung, besonders unter den im Apotheken-Laboratorium gegebenen Verhältnissen, leichter und für den weniger gewandten Analytiker sicherer ausführen lässt.

A. Mendeni[1]) hat bei einer vergleichenden *Prüfung einiger Morphinbestimmungsmethoden* bei einem und demselben Opium erhalten

| nach | Ph. Ital. | Flückiger | Teschemacher |
|---|---|---|---|
| an Morphin | 6,08 | 8,15 | 10,89 |
| | 5,92 | 7,80 | 10,98 |

(Nach Teschemacher werden 10 g Opium mit Wasser ausgezogen; die Lösung wird zur Sirupsdicke eingedampft und mit einem Gemisch von 3 cc Alkohol 0,820 und 35 cc Aether ausgefällt. Nach 18stündigem Stehen wird filtrirt, der Niederschlag erst mit Alkohol, dann mit einer gesättigten wässerigen Morphinlösung gewaschen. Schliesslich wird der Niederschlag getrocknet, mit Benzol gewaschen, nochmals getrocknet und als salzsaures Salz gewogen). Alle drei Morphinbestimmungsmethoden sind ungenau, da das erhaltene Morphin noch Narkotin enthält, von welchem es durch Waschen mit Benzol befreit werden kann. Der Gewichtsverlust ist am geringsten bei dem nach Teschemacher bereiteten Morphin und beträgt bei den anderen beiden Morphinsorten etwa 10 %. Das abweichende Resultat der Methode der italienischen Pharmakopöe rührt von der geringen Dauer der Ruhe nach dem Ausfällen und von dem Ueberschusse an Alkohol her. Wenn man die Vorsicht gebraucht, das getrocknete Opium vor der Extraction mit Wasser mit Chloroform zu waschen, so ist der von Teschemacher angegebene Weg als der beste zu empfehlen.

Ueber ein *bleihaltiges Opium* berichtete R. Thal[2]). Im Verfolg einer genauen Untersuchung einer grossen Opiumlieferung zeigte sich beim Verreiben des Opiums mit viel Wasser im Porzellanmörser und Abgiessen der Flüssigkeit nach dem Stehenlassen im Verlauf einiger Minuten neben geringen Mengen Sand ein metallischer Rückstand, welcher sich bei der chemischen Untersuchung als Blei erwies. Durch vorsichtiges Verreiben einer gewogenen, grösseren Durchschnittsprobe, wie angegeben, unter Vermeidung heftigen Drückens wurde der Metallrückstand in Form sehr kleiner Blättchen und spitziger Stückchen erhalten, die zur Entfernung von Sand u. s. w. in Salpetersäure gelöst und als Sulfat bestimmt wurden. Es ergab sich ein Gehalt von 0,4 % metallischem Blei. Verfasser hat durch zahlreiche weitere Untersuchungen nachgewiesen, dass das Opium absichtlich mit kleinen Mengen Blei versetzt war, wahrscheinlich zur Erzielung einer

1) Bollet. Chim. Farm. 1895, 549. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, No 36.

dunkleren Farbe des ersteren, da zu einer Beschwerung die Bleimenge zu gering erschien.

*Sanguinaria canadensis.* Bemerkungen über die *Structur des Rhizoms von Sanguinaria canadensis* veröffentlichte Edson S. Bastin [1]). Nach de Bary soll die Sanguinaria kein eigentliches Milchröhrengewebe besitzen, sondern nur Secretionszellen. Genauere Untersuchungen führten zu dem Ergebniss, dass die rothe oder orangefarbene Secretion in bestimmten Zellen enthalten sein muss, welche entweder isolirt oder in dem parenchymatischen Gewebe der Mittelrinde oder des Markes in Reihen angeordnet sind. In der Mittel- und Innenrinde fand Verf. Ketten von Zellen, welche länger, regelmässiger sind und ein gelbes oder orangerothes Secret enthalten. Die Zellen sind auch schmäler und mehr verlängert als die gewöhnlichen Secretionszellen. Die Querwände dieser Zellreihen zeigen keine Perforation. Dagegen ist dieselbe bei einigen dieser in der Innenrinde gelegenen Zellen leicht nachzuweisen. Es ist hier ein ähnliches Milchröhrengewebe vorhanden wie bei den Papaveraceen, wenn auch nicht in der Ausdehnung. Die Reihen sind selten 12 Zellen lang und selten verzweigt. Dass das Secret dieser Zellen ausser Harz noch Alkaloïd enthält, lässt sich leicht nachweisen. Legt man die Querschnitte 24 Stunden in Glycerin, so entstehen sternförmige Massen gelblich brauner Krystalle, welche stark polarisiren.

## Papilionaceae.

Ueber den *Sitz des Cytisins in verschiedenen Leguminosen,* besonders in verschiedenen Arten der Gattung Cytisus, liegen neue mikrochemische Studien von P. Guérin [2]) vor. Sowohl in *Cytisus Laburnum* als in *Anagyris foetida* findet sich das Alkaloïd hauptsächlich in den Epidermiszellen und in den äusseren Rindenschichten. Die grössten Mengen sind in der Wurzelrinde und in dem Samen vorhanden, was auch zu den chemischen Untersuchungen der einzelnen Theile des Goldregen stimmt. In den Samen von Laburnum findet es sich in der Oberhaut und in dem Parenchym der Cotyledonen. Auch in *Baptisia tinctoria,* dessen Alkaloïd nach Plugge mit Cytisin identisch ist, konnte dieses nachgewiesen werden.

Ueber das *Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen;* von P. C. Plugge [3]). Nach seinen Untersuchungen sowie solchen von Husemann und Marmé, Cornevin, Radziwillowicz, van de Moer, Partheil sind cytisinhaltig: Cytisus Laburnum, C. alpinus, C. supinus, C. elongatus, C. Weldinii, C. sessilifolius (nach Husemann und Marmé), C. hirsutus, C. biflorus, C. Alschingeri, C. nigricans, C. proliferus, C. Adami, C. ratisbonensis $\beta$minor, C. ratisbonensis, C. polytrichus, Genista racemosus, G. ramosissimus,

---

1) Amer. Journ. 1895 Vol. 67, 4. 2) Bull. de la Soc. Botan. 1895, 428. 3) Arch. d. Pharm. 1895, 430 u. 441.

G. spicata, Ulex europaeus, Sophora speciosa, S. tomentosa, S. secundiflora, Baptisia tinctoria, B. australis, Euchresta Horsfieldii; — cytisinfrei; Cytisus nigricans (nach Husemann und Marmé, dagegen cytisinhaltig nach van de Moer sowie Cornevin), C. sessilifolius (nach Cornevin), C. argenteus, C. capitatus, Genista tinctoria, G. pilosa, G. anglica, G. germanica, Sophora japonica, S. japonica pendula, S. affinis und S. angustifolia.

*Anagyris foetida* giebt beim Schütteln einen unangenehmen Geruch von sich, der besonders von der Rinde der Zweige und des Stammes auszugehen scheint [1]).

*Colutea arborescens.* Barbey [2]) hat aus den nach Art der Sennesblätter purgirend wirkenden Blättern eine eigenthümliche Säure, *Coluteasäure,* isolirt, die aus alkoholischer Lösung in feinen Nadeln, aus heisser wässeriger Solution in Blättchen krystallisirt. Sie löst sich nicht in kaltem, wohl aber in 60 Th. heissem Wasser, ausserdem in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und schmilzt bei 136,5°. Sie gleicht in verschiedenen Reactionen den Phenolen, in anderen der Zimmtsäure.

*Euchresta Horsfieldii.* Als Kibuaya oder Seelentrost werden in Ostindien die Früchte *Euchresta Horsfieldii* und die Samen von *Sterculia javanica* bezeichnet, die beide für heilsam gegen Blutspeien und Phthisis gelten. Die Euchrestafrüchte sind einsamige Hülsen mit schwarzer Fruchtwand, der hellbraune Samen füllt das Innere nicht ganz aus. In den bitteren Euchrestasamen fand W. G. Boorsma [3]) fettes Oel und ein aus saurer Lösung in Chloroform, aus alkalischer in Chloroform und Aether übergehendes, in Wasser leicht lösliches Alkaloid, dessen Menge über 1,5 % beträgt. Es ist ziemlich giftig und tödtet zu 10—20 mg Frösche und Hühner unter narkotischen und krampfhaften Symptomen. Die süssen Samen von Sterculia scheinen ebenfalls ein Alkaloid in kleinen Mengen zu enthalten, dem jedoch giftige Eigenschaften abgehen.

Die enorme Giftigkeit verschiedener *Gastrolobium*-Arten ist seit langer Zeit bekannt. Thiere, welche Blüthen oder Blätter gefressen hatten, starben nach fünf Stunden, wahrscheinlich in Folge von Herz- oder Lungenlähmung. Die zunehmende Erschliessung von West-Australien wird dazu beitragen, dass diesen Pflanzen mehr Interesse entgegengebracht wird. Das Museum der Pharm. Gesellschaft von England hat neuerdings Untersuchungsmaterial von G. *grandiflorum* erhalten und stellte dasselbe zur chemischen oder physiologischen Untersuchung zur Verfügung [4]).

*Glycyrrhiza glabra.* Die *Einfuhr von Süssholz in den Vereinigten Staaten* ist seit 1872, wo er etwa 5 Millionen Pfund betrug, auf das 16fache, 80 Millionen Pfund im Jahre, gestiegen. Der grosse Consum erklärt sich dadurch, dass das Süssholz bei

---

1) Bericht von E. Merck 1895, Jan. 2) L'Union pharm. 1895, 369. 3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1895. Febr. 4) Pharm. Journ. Transact. 1895. No. 1297. 963.

der Manufactur von Kautabak eine grosse Rolle spielt. Ritterhouse, der auf's Neue eine Lanze für den *Süssholzanbau in Amerika* bricht, legt dar, dass allerdings die Lieferung der Wurzel als Handelsartikel nicht die Aufgabe der Cultur sein könne, sondern nur die Darstellung von Extract, und schlägt vor, den Anbau in ähnlicher Weise vorzunehmen, wie den des Zuckerrohres und der Zuckerrübe, so dass ausgedehnte Landstriche ausschliesslich damit bepflanzt würden. Man könnte sogar die gegenwärtig im Betriebe befindlichen Zuckerfabriken damit combiniren, da gerade in der Zeit, in der diese nichts zu thun haben, vom October bis April, die geeignetste Zeit zum Ausgraben des Glycyrrhizarhizoms ist und dieses ja, wenn die Jahreszeit nicht günstig ist, bis zum nächsten Jahre nicht allein ohne Schaden, sondern selbst mit Nutzen (wenigstens bis zum fünften Jahre) im Boden belassen werden kann. Denn drei- bis vierjährige Wurzeln sind am reichsten an Extractivstoff. In kleinem Maassstabe hat Ritterhouse in Newjersey, Pennsylvania, Louisiana und Florida mit der Cultur begonnen[1]).

Nickum[2]) hat eine *Untersuchung* des *Süssholzes von Anatolien* ausgeführt. Anderen Süssholzarten gegenüber ergaben sich namentlich Verschiedenheiten in Bezug auf Feuchtigkeit, Aschengehalt und Menge und Beschaffenheit des Acetonextractes. Diese sind aus der folgenden Uebersicht leicht zu erkennen:

| | Wassergehalt | Aschengehalt | Acetonextract |
|---|---|---|---|
| Anatolisches Süssholz | 7,58 | 8,84 | 23,84 |
| Persisches " | 7,49 | 5,43 | 5,07 |
| Russisches " | 6,31 | 5,04 | 14,06 |
| Spanisches " | 6,81 | 4,65 | 7,02 |

Das Acetonextract der Droge von Anatolien war sehr dunkel, aber noch etwas heller als das der russischen; das der persischen war rubinroth, das der spanischen noch heller. Tannin war im anatolischen Süssholze nicht nachzuweisen.

Die Verwendung des meistens als unverkäufliche Partien von alten Jahrgängen noch zurückgebliebenen geschälten *Kaukasus-Süssholzes* verbietet sich nach Caesar & Loretz[3]) schon deshalb, weil dasselbe die von der officinellen Pharmakopöewaare geforderten Eigenschaften absolut nicht besitzt und seiner ganzen Structurverhältnisse, seines missfarbigen Aussehens, sowie seines Geschmackes wegen auch für untergeordnete Zwecke keinen Ersatz für die echte Uralwaare bieten kann.

*Myrocarpus.* Ein neues Mittel scheint der von Lindemann aus Brasilien mitgebrachte „*Balsame de Capriuva*“ zu sein, die als Blutstillungsmittel benutzte spirituöse Lösung eines Balsams, der angeblich durch Destillation der Rinde und Sägespäne von *Myrocarpus frondosus* Fr. All. gewonnen wird; doch ist auch diese Ableitung unsicher, obschon ja allerdings Myrocarpusarten, z. B.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 72. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 306. 3) Handelsber. 1895. Septemb.

Myrocarpus fastigiatus, einen als Cabureiba oder Oleo Pardo bezeichnten wohlriechenden Balsam liefern und die oben genannte Art nach Flückiger und Hanbury als Capriuva preta bezeichnet wird. Dass die primäre Rinde dieser Pflanze grosse lysogene Sekretgänge enthält, die mit einer theilweise körnigen, theilweise stark lichtbrechenden, fast farblosen, mit Osmiumsäure sich bräunenden Masse gefüllt sind, bestätigt M. Elfstrand[1]).

*Pterocarpus.* Die ausserordentliche Steigerung, die der Preis des *Kino* in der letzten Zeit erfahren hat, soll sich aus der grossen Nachfrage zum Färben von Portwein und Burgunder erklären. Infolge der Knappheit des Marktes werden jetzt vielfach *bengalisches* und *afrikanisches Kino* eingeführt Das bengalische oder Pulas Kino (von *Butea frondosa*) unterscheidet sich durch seine rubinrothe Farbe und enthält stets anhaftende Rindenstücke. Das afrikanische oder Gambia Kino, *Pterocarpus erinaceus* (eigentlich das ursprüngliche Kino ist kleiner und mehr purpurroth. Bei der grossen Verbreitung des Baumes (von Senegambien bis Angola) und bei dem Umstande, dass die aus afrikanischem Kino hergestellte Tinctur nicht gelatinisirt, wäre seine Einführung als officinelle Droge in Ländern, wo man Kino noch als Stypticum gebraucht, zu empfehlen[2]).

H. Trimble hat die unter dem Namen *Drachenblut* in Jamaica bekannte Ausschwitzung von *Pterocarpus Draco L.* untersucht. Das durch Erhärtung des aus Einschnitten in die Rinde des etwa 30 Fuss hohen Baumes herausfliessenden rothen Saftes entstehende Product bildet kleine granatrothe, an den Rändern durchscheinende Stücke von harzigem Bruche, die viele Aehnlichkeit mit australischem Kino haben. Diesem gleicht es auch in seiner Wasserlöslichkeit, indem 95 % sich in Wasser lösen, der unlösliche Rest besteht vorwaltend aus Rindengewebe. Die Asche beträgt 2,36 % und besteht aus Kalium, Calcium, Magnesium, Schwefelsäure, Kohlensäure und Phosphorsäure. Die Analyse ergab 25,40 % Feuchtigkeit und 34,85 % Gerbsäure, so dass in der absolut trocknen Droge 46,71 % Gerbsäure vorhanden sind. Dieses ist sehr schwer von dem Gummi zu trennen, das mit den sonstigen Bestandtheilen 33 % ausmacht. Das Tannin ist nach seiner Zusammensetzung und nach der Reaction der Eichenrindengerbsäure nahe verwandt[3]).

Den *gelben Farbstoff der Sophora japonica,* welcher sich in den Blüthenknospen dieser im Norden Chinas vorkommenden Leguminose befindet, untersuchte Ed. Schunck[4]). Der Farbstoff erwies sich als identisch mit dem Rutin, dem Farbstoffe von Ruta graveolens. Er hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{32}O_{16}$.

---

1) Upsala Läkareför. Förh. Bd. 30, 558. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1284. 646. 3) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 516. 4) Chem. Ztg. 1894, 2064.

*Spartium Scoparium.* Die *Blüthen des Besenginsters* sind, auch bei sorgfältiger Trocknung, von unserem deutschen Ginster in einer wirklich schönfarbigen Qualität selten zu erlangen. Auch der bei diesen Blüthen beliebte honigartige Geruch ist denselben nur in geringem Maasse eigen. In Folge dessen haben sich schon seit Jahren bei diesem als Volksheilmittel in einzelnen Gegenden noch gebrauchten Vegetabil, die aus Südfrankreich stammenden schönfarbigen Blüthen von *Spartium junceum*, mit charakteristischem Honiggeruch, eingebürgert, und Caesar & Loretz[1]) sind auch ausschliesslich zu dieser Handelssorte übergegangen.

**Phytolaccaceae.**

Ueber *Brasilianische Nutz- und Heilpflanzen aus der Familie der Phytolaccaceen* macht Theodor Peckolt[2]) folgende Mittheilungen. *Gallesia gorazema,* ein kolossaler, oft mehr als meterdicker Baum mit abwechselnd stehenden, lederigen eirund-elliptischen Blättern. Von allen Knoblauchbäumen hat dieser in allen Theilen den stärksten unangenehmen Geruch, ähnlich einer Mischung von Knoblauch und Asa foetida, wird aber am häufigsten vom Volke benutzt. Die Tinctur und auch das Extr. fluid. der frischen Blüthen, in der Dosis von 8—16 Tropfen einige Mal täglich, dienen bei Hysterie, Hypochondrie, unterdrückter Menstruation, Blähungsbeschwerden etc., mit einem schleimigen Vehikel als Klystier bei Ascariden mit sehr günstigem Erfolg. Die frischen gestossenen Blüthen sowie auch die Blätter auf die Haut gebracht, ersetzen das Senfpflaster. Die Infusion der frischen Blätter und zugleich Bäder derselben dienen als Mittel bei Wassersucht. Ein Umschlag mit den gestossenen Blättern bei feuchten Flechten. Das Extr. aeth. in der Dosis von 5—10 cg mit Sirup oder in Pillen dient bei Convulsionen und hysterischen Affectionen. Die Rinde der Zweige, doch vorzugsweise die Wurzelrinde besitzen einen starken Geruch und scharf bitteren ekelerregenden Geschmack und verdienten, therapeutisch geprüft zu werden. Die mit Limonensaft zu einer Masse gestossene Wurzelrinde wird vom Volke als Heilmittel des Krebses gerühmt. Im Monat März, in dem die neuen Blätter kommen, quillt bei Verwundung des Stammes ein trüber, stark klebender, Asa foetida ähnlich riechender Saft heraus, welcher alkalisch reagirt und von ekelhaftem, schwach brennendem Geschmack ist. Die Störung der Magnetnadel, welche dem Baume zugeschrieben wird, ist gänzlich unbegründet. In 1000 g frischer Blüthen wurden gefunden: Wasser 533,33 g, äth. Oel 0,0224, Wachs 0,375, Fett 17,000, Harz 37,500, Phlobaphene 50,000, Extract etc. 75,000, Asche 36,666. — Die Fettsubstanz ist dünnflüssig und von sehr unangenehmem Geruch, ähnlich dem Secret des Gamba, welches dieses Thier bei der Verfolgung abwirft. — In 1000 g frischer Blätter wurden gefunden: Wasser

1) Handelsber. 1895. Sept. 2) Pharm. Rundsch. New-York 1895, 215.

550,000, aeth. Oel (dem Senföl nahestehend) 0,0527, Weichharz 74,333 Harzsäure, Chlorophyll 8,000, Phlobaphene 30,333, Extract etc. 74,900, Asche 70,000. Das Weichharz besitzt einen widerlichen knoblauchähnlichen Geruch und unangenehmen, beissenden Nachgeschmack. — In 1000 g lufttrockenen Sägespähnen wurden gefunden: Wasser 230,000, wachsartige Substanz 0,544, krystallinisches Harz (Gallesin) 8,730, Weichharz 6,000, α Harzsäure 8,330, β Harzsäure 7,790, Bitterstoff 0,230, Phlobaphene 28,890, Extract etc. 49,412, Asche 41,000. Das Gallesin riecht wie Asa foetida. Schwefelsäure färbt es purpurroth. Gerbsäure ist weder in den Blüthen noch Blättern und Holz enthalten; Rinde und Wurzel sollen noch untersucht werden. — *Petiveria alliacea L.* Ausdauernde strauchartige Pflanze, mit kurzgestielten, länglichovalen oder lanzettlichen, etwas zugespitzten, oberseits dunkelgrünen, unterseits blassgrünen Blättern. Der ausgepresste, nach Knoblauch riechende Saft der Blätter dient als Wurmmittel. Die Wurzel ist rübenartig, von der Dicke eines kleinen Fingers, vielfach geästet, von stark aromatischem Geruch, ähnlich einer Mischung von Kampher und Knoblauch und scharf beissendem, bitterem Geschmack. Grossen Ruf haben die Dampfbäder mit 500 g Wurzel bei Lähmungen etc. Sie dient als Emmenagogum und kann in grösseren Dosen Abortus herbeiführen und soll auch einen Bestandtheil des Curaregiftes bilden. *P. hexaglochin Fish et Mey.* Der vorigen ähnliche Pflanze, jedoch ist der Geruch dem Kampher ähnlich. Die frischen Wurzeln gaben 0,02 % äth. Oel, von brennend aromatischem Geschmack. Ferner 0,212 % beissend schmeckendes Harz und 0,052 gelbliches Glykosid Petiverin. — *Mohlana nemoralis* ist ein in den Staaten Rio de Janeiro nördlich bis Bahia vorkommender Halbstrauch, mit zerstreut und entfernt stehenden, lang gestielten, länglich ovalen, kurzzugespitzten Blättern und gipfelständigen, 8—11 cm langen Blüthentrauben mit kleinen, weissen Blumen. Man benutzt eine Abkochung der Blätter zu Bädern und Umschlägen bei flechtenartigen Ausschlägen und eine Tinctur der schwach riechenden Wurzel bei intermittirendem Fieber. — Von der Gattung *Phytolacca* werden drei Arten erwähnt, die als Schattenbaum viel gezogene, 7—9 m hohe *Ph. dioica L.* und die in den brasilianischen Nordstaaten bis Rio de Janeiro als häufiges Unkraut vorkommende Species, *Ph. decandra L.* und *Ph. thyrsiflora Fenzl.* Die Pflanzen liefern den Indianerspinat, der aus den Schösslingen und jüngeren Blättern bereitet wird. Die Beeren dienen zum Färben von Weinen, Liqueuren und Süssigkeiten, enthalten aber, wie die ganze Pflanze, ein drastisches Gift. Die Blätter enthalten: Wasser 85,5 %; Proteïnstoffe 1,30 %, Chlorophyll und Weichharz 1,00 %, Phlobaphene 0,90 %, Asche 3,404 g.

**Piperaceae.**

Th. Peckolt [1]) hat weitere Mittheilungen über *brasilianische Nutz- und Heilpflanzen aus der Familie der Piperaceen* gebracht (s. auch Jahresber. 1894, 161). Verschiedene Arten der Gattungen *Artanthe* und *Ottonia* führen in ihrer Heimath den Namen Jaborandi (corrumpirt auch Yamborandi oder Yanguarandi), mit oder ohne einen specialisirenden Zusatz. So heisst z. B. Artanthe geniculata Miq., eine in ganz Brasilien verbreitete Art, in Rio Janeiro falsche Jaborandi, Ottonia Anisum wilde Jaborandi u. s. w. Alle diese Piperaceen führen diesen Namen, der ausser verschiedenen Pilocarpusarten noch Xanthoxylum elegans und subserratum, Monniera trifolia, Metrodera pubescens u. a. beigelegt wird, wegen der ihnen gemeinsamen Eigenschaft, beim Kauen vermehrte Speichelabsonderung herbeizuführen.

Die reifen Kätzchen von *A. Velloziana* sind ein energisches Excitans und sollen von den Indianern als Antidot bei Verwundung mit vergifteten Curarepfeilen angewendet werden. *A. mollicoma Miq.* besitzt drüsig getüpfelte Beeren von scharf beissendem Geschmack, welche als Ersatz für Cubeben dienen. Die Wurzel von *A. Olfersiana* dient als Antidot bei Schlangenbiss, die Blätter von *A. adunca* als Ersatz der Folia Matico, ihre fruchttragenden Kätzchen als Ersatz des langen Pfeffers. Eine besondere Stelle nimmt *A. geniculata Miq.* ein. Es ist ein Strauch mit länglich-lanzettlichen Blättern, aufrecht stehenden Blüthenkätzchen und grünen Beeren von mildbeissendem Geschmack; vom Volke als Aphrodisiacum gerühmt. Die Tinctur wird bei Migräne, die Blattknospen bei Zahnschmerzen, die Blätter als schweisstreibendes Mittel verwendet. Die letzteren enthalten ein hellgrünes ätherisches Oel von pfefferminzähnlichem Geruch und scharfem Geschmack und einen scharfen dem Potomorphin ähnlichen Bitterstoff. Die Wurzelrinde enthält nach Gust. Peckolt 0,978 % Piperin, 1,336 % Weichharz und soll ein Bestandtheil des Curare sein. *A. tuberculata* Miq. ist ein kleines Bäumchen, dessen Blätter als Zusatz zu Bädern ein vorzügliches Mittel gegen Gicht und Rheumatismus darstellen. — *Ottonia anisum Spreng* ist ein Strauch von 2—4 m Höhe mit dünnen, knotigen Zweigen und kurz gestielten, länglich-eiförmigen zugespitzten Blättern. Dieselben sind frisch geruchlos, entwickeln aber beim Reiben einen schwachen Anisgeruch. Beim Kauen bewirken sie schwaches Brennen, Abstumpfung des Geschmacks und Speichelabsonderung. Der Wurzelstock ist knotig von der Dicke einer Gänsefeder mit sehr zähem, weissem Holzkörper. Beim Kauen der getrockneten Wurzel entsteht ein beissend brennender, die Zunge lähmender Geschmack nebst starker Speichelabsonderung. Die Wurzel wird vielfach als harntreibendes Mittel benutzt. Sie enthält ein hellbraunes, ätherisches Oel, 0,009 % Ottonin, Weichharz, Bitterstoff, Weinstein-

1) Pharm. Rundsch. 1894, 286.

säure etc. Das Weichharz, der am stärksten wirkende Bestandtheil, ist ein gelbbraunes, transparentes Harz von dicker Terpentinconsistenz und schwachem Honiggeruch. Es ist anfangs geschmacklos, dann von etwas pfefferminzähnlichem, intensiv brennend beissendem Nachgeschmack mit dem Gefühl, als sei die Zunge gelähmt. Schwefelsäure färbt es purpurroth. Es ist unlöslich in Ammoniak und Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform, Aether, Essigsäure, äth. Oelen und Alkohol. Das Ottonin bildet mattweisse Krystallschuppen von Heliotrop-Geruch und schwachem brennenden Geschmack. $H_2SO_4$ färbt es ebenfalls purpurroth, schliesslich rothbraun. Der Bitterstoff bildet eine gelbbräunliche, pulverisirbare Masse von stark bitterem Geschmack. Die Wurzel enthält keine Gerbsäure und wenig Stärkemehl. Die dünnen, mit feiner hellbrauner Rinde bekleideten, holzigen aromatischen Wurzeln von *O. eucalyptifolia Kth.* sind ein beliebtes Mittel bei Kolik. *O. proquinqua* besitzt eine dünne holzige Wurzel von dem Geruch der Bertramwurzel und dient als Zahnschmerzmittel, Die Wurzel von *O. Warabaca coura Miq.* ist ein vorzügliches Sialogogum und Stimulans und ist ein Bestandtheil des Pfeilgiftes Urali.

*Piper Cubeba.* De Wevre[1]) berichtet über *Cubeben und ihre Verfälschungen.* Nach einer geschichtlichen Einleitung und Aufzählung der bisher bekannten Verfälschungen giebt Verf. 1. eine Beschreibung von Piper Cubeba, deren Identität mit Rinoe katoentjar durch Holmes festgestellt ist. Stamm und Blätter sind mit einfachen, einreihigen, vielzelligen Haaren bedeckt und der Blattnerv hat einen plankonvexen Querschnitt. Die Frucht zeichnet sich aus durch die prismatisch geformten Sklerenchymzellen des Endokarps, welche in radialen Reihen angeordnet sind und durch die zusammengedrückten Parenchymzellen des Mesokarps, die eine vierreihige Zellenlage bilden. Der Durchmesser der Frucht beträgt 4—5 mm, der Stiel ist 5—7 mm lang. Mit conc. Schwefelsäure giebt die Frucht eine carminrothe Farbe. Dass die Wände der Oeldrüsen verholzt sein sollen, wie Tschirch gefunden hat, konnte Verf. bei keiner Probe feststellen. In dem Pulver findet man ausser diesen Merkmalen noch kleine Stärkekörnchen ohne Hilum und concentrische Ringe. Färbt Jod Zellgewebereste blau, so ist auf eine Verfälschung mit Rhamnusfrüchten zu fahnden. 2. Sehr nahe steht Rinoe badak, deren Abstammung noch nicht festgestellt ist. Jedenfalls kommt weder P. crassipes Korth., noch P. sumatranum Miq. in Betracht. Stamm und Blätter sind unbehaart, die Zellen des Mesokarps sind 8—9 oder 11—12reihig, $H_2SO_4$ giebt eine gelbbraune oder orangefarbene Färbung. Rinoe badak von Soerabaya zeigt gegen die Droge von Soerakarta einige Unterschiede. 3. Piper cubeba var. crassipes. Unter diesem Namen beschreibt Wevre eine Frucht von 7 mm Durchmesser und 7 mm Länge, welche einen

1) Pharm. Journ. and Transact. No. 1269, 817; No. 1268, 758 und No. 1290, 797.

11—15 mm langen Stiel besitzt. Der Geruch erinnert an Macis, der Geschmack ist bitter und weniger brennend, als der der echten Cubeben. $H_2SO_4$ giebt eine braune Farbe. Die Zellen des Endocarps sind polygonal und in zwei Reihen, diejenigen des Mesocarps in 6—7 Reihen angeordnet. Eine im Kew-Herbarium als Cubeba officinalis Miquel bestimmte Frucht zeigte eine ähnliche Anordnung und dürfte als Rinoe tjaraelock Treub angesehen werden. 4. Piper ribesioides, Wall. Durchmesser der Frucht 7 mm, Stiellänge 7—8 mm, den Früchten von P. cubeba var. crassipes äusserlich sehr ähnlich. Der Geschmack ist bitter und nur schwach aromatisch, aber nicht brennend. Die Zellen der Epidermis enthalten rhombische Krystalle. Die hypodermalen Steinzellen sind häufig in Reihen, oft zu zweien oder mehreren angeordnet. In dem Endocarp finden sich lysigene Lücken, welche mit Steinzellen umgeben sind. Die Zellen des Mesocarps sind in 3—4 Reihen gelagert. Das Endocarp besteht aus zwei oder drei Reihen polygonaler, dickwandiger, poröser Zellen, welche einen rhomboidischen oder prismatischen Krystall umschliessen. De Candolle hat P. ribesioides mit P. Wallichii identificirt, und thatsächlich fand auch Verf. an Herbarmaterial völlige Uebereinstimmung der histologischen Verhältnisse. 5. Piper crassipes Korth., falsche Cubebe des englischen Handels besitzt grosse, kugelige, braune oder schwarze Früchte mit gekrümmtem Stiel, welcher zweimal so lang als die Frucht ist. Die Frucht misst 7—8,5 mm, der Stiel 12—23 mm. Der Geschmack ist bitter und hinterlässt kein brennendes Gefühl im Munde. $H_2SO_4$ färbt gelb. Der histologische Bau zeigt vollständige Uebereinstimmung mit demjenigen von Piper ribesioides, nur kommen im Epikarp keine Höhlungen vor. 6. Piper sumatranum DC. Die im Kew-Herbar vorhandenen, von der Collection Heary und Maingay herstammenden Früchte sind ebenfalls mit P. ribesioides identisch. 7. Cubeben mit kurzem Stiel. Die Frucht hat 4—5 mm im Durchmesser, der Stiel ist 1 mm lang. Diese Cubeben sind schwach aromatisch und hinterlassen kein Brennen im Munde. Die subepidermale Schicht besteht aus kleinen Zellen von der Grösse der Epidermiszellen. Es folgen 3—4 Reihen polygonaler Steinzellen und dann die kubischen Zellen des Endocarps, deren Aussenwände sehr dünn sind. (Im schwarzen Pfeffer finden sich ähnliche Zellen). 8. Piper molissimum Bl., Keboe Cubeben. Die Früchte sind etwas länger als diejenigen der officinellen Cubeben, von schwarzer oder grauschwarzer Farbe. Die Oberfläche ist warzig, die Stiele sind zweimal so lang als die Frucht und nach dem freien Ende zu verbreitert. Der Geruch ist sehr scharf aromatisch, der Geschmack ist bitter und stechend, hinterlässt aber kein Brennen. Unter der Epidermis liegt ein Ring von Steinzellen, welcher breiter als diejenigen der echten Cubeben sind. Wahrscheinlich ist die Stammpflanze eine Potomorphe- und überhaupt keine Piper-Art. 9. Piper Clusii DC. wird häufig als Pfeffersubstitut von West-Afrika eingeführt und unterscheidet

sich durch das Fehlen der Steinzellen und den pfefferartigen Geschmack von den echten Cubeben. 10. Piper lowong Bl. ist dem P. clusii sehr ähnlich, nur sind die Früchte etwas breiter und der Geschmack schwächer. 11. Piper caninum A. Dietr. Unter diesem Namen kommen eine Anzahl Herbarexemplare vor, von denen sich jedoch einige als Cubeben mit kurzem Stiel erwiesen. Die Früchte sind klein, kugelig, 5 mm im Durchmesser und besitzen eine dem P. Clusii ähnliche Structur. 12. Piper silvestre Lam. Die auf Ceylon gesammelten Früchte sind aussen netzgrübig, 3—4 mm lang mit 1 mm langen Stielen. Mikroskopisch ist die Frucht P. Clusii ähnlich. 13. Schliesslich fand Verf. noch eine Piper-Art, welche von Java stammt und dort „Dandeng Boesoeng" genannt wird. Die Structur ist derjenigen von P. lowong ähnlich. — Aus anderen Familien kommen noch als Verfälschungen in Betracht: Daphnidium Cubeba und Rhamnusarten, deren Erkennung ebenfalls nur mit Hülfe des Mikroskops möglich ist.

*Piper Clusii.* Herlant[1]) fand in dem vom Congo stammenden Clusius-Pfeffer 11,5 % äth. Oel und 5 % Piperin, letzteres sowohl frei als auch in Form einer Verbindung, welche leicht zerlegt werden kann. Der Nachweis des nur im Endosperm vorkommenden Piperins geschieht am leichtesten durch die Gelbfärbung desselben mit Chloralhydrat, nachdem durch salicylsaures Natrium die Harze etc. entfernt sind. Der Piper Clusii könnte als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Piperins oder nach Verminderung des äth. Oeles als Gewürz verwendet werden.

*Piper ovatum.* Die Blätter enthalten nach W. R. Dunstan und H. Garnett[2]) ein Terpen und eine beträchtliche Menge eines physiologisch activen Harzes, dass sich auch in der Wurzel und dem Stamme vorfindet. Aus demselben vermochten die Verfasser auf allerdings langwierigem Wege eine krystallinische, sehr wirksame Substanz, das Piperovatin zu isoliren, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{16}H_{21}NO_2$ ausgedrückt wird. Es scheint keine basische Eigenschaften zu besitzen, ist nahezu unlöslich in Wasser und in verdünnter Säure und Alkalien, löst sich jedoch leicht in Alkohol. Fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser, so bildet sich ein Brei von sehr kleinen Krystallen. Piperovatin wirkt vorübergehend lähmend auf die motorischen und sensiblen Nerven, ist auch ein Herzgift. Es hat eine starke, reizende Wirkung auf das Rückenmark und ruft ähnliche tonische Krämpfe, wie das Strychnin hervor (s. auch Anacyclus Pyrethrum S. 64).

## Polygalaceae.

*Polygala Senega.* Schon vor Jahresfrist ist von Andrée (s. Jahresber. 1894, 166) auf eine bis zu 25 % in der *Senegawurzel*

1) Pharm. Journ. and Trans. 1895, No. 1284, 643. 2) The Chemical News 1895, Vol. 71, 33.

*vorkommende Verfälschung* aufmerksam gemacht worden, ohne dass es damals möglich war, die Art und Abstammung des Fälschungsmittels genau zu bestimmen. Man war der Ansicht, dass es sich um die Wurzel von Richardsonia scabra handle, welche als Ipecac. farinosa öfters in den Handel kommt, obgleich letztere nur in Südamerika heimisch ist und sich nördlich höchstens bis nach Mexiko verbreitet. Es musste also eine absichtliche Beimischung vorliegen. C. Hartwich[1]) hält die Verfälschung für die Wurzel von *Triosteum perfoliatum* (s. auch Caprifoliaceae S. 60), welche besonders in den östlichen und südöstlichen Staaten der Union anzutreffen ist. Die Pflanze selbst ist allerdings von Polyglala Senega so verschieden, dass an eine versehentliche Einsamm ung der Wurzel kaum zu glauben ist. Triosteum perfoliatum ist eine Staude, die aus einem dicken, knorrigen Rhizom ein oder mehrere Stengel treibt, welche bis zu 1 m hoch werden können. Die sitzenden Blätter sind am Grunde verwachsen, die Blüthen stehen in Wirteln oder Aehren, sind purpurroth und liefern scharlachrothe Beerenfrüchte. So unähnlich nach dem soeben Gesagten sich die beiden in Frage kommenden Pflanzen aber auch sein mögen, so ausserordentlich ähnlich sind sich die beiden Wurzeln derselben. Die Farbe ist ziemlich übereinstimmend, ebenso die Stärke der meisten Wurzeln, auch die Längsrunzeln und die schlangenförmige Biegung sind bei der falschen Wurzel zu beobachten. Allerdings fehlt der für die Senega charakteristische Kiel; doch sind auch bei dieser bekanntlich nicht alle Stücke ohne Weiteres von anderen Wurzeln zu unterscheiden, so dass man wohl annehmen darf, dass die Triosteumwurzel nicht erst jetzt, sondern schon seit längerer Zeit unter der Senega zu finden gewesen sein würde, wenn Jemand vorher darauf aufmerksam gemacht hätte. Auf dem Querschnitt durch den Wurzelstock erkennt man schon mit der Lupe eine relativ dünne Rinde, die in der schmäleren äusseren Partie heller, nach innen dunkler braun ist, dann einen hellen Holzkörper von strahligem Bau und ein ansehnliches Mark. Ein Stück der trocknen Wurzel, die 5 mm dick ist, hat eine Rinde von 3 mm und einen Holzkörper von 2 mm; wie man sieht, ist die Dicke der Rinde recht erheblich, steht aber doch in keinem Vergleich zu der Ipecacuanha. Viel grösser ist die Differenz bei der in Wasser aufgequollenen Wurzel, sie quillt dann etwa auf das Doppelte, eine solche Wurzel zeigte dann z. B. eine Rinde von 2,2 mm und einen Holzkörper von nur 0,8 mm, und zwar ist es fast die Rinde allein, die quillt. Auf dem Querschnitt durch die Wurzel erkennt man ebenfalls einen strahligen Holzkörper, natürlich ohne Mark. In der Rinde hebt sich sehr deutlich, wie beim Rhizom, eine dünnere, hellere, äussere Parthie von der dunkleren inneren Rinde ab. Der mikroskopische Bau ist recht charakteristisch und ermöglicht besonders, die Droge sowohl von der Senega wie von der Ipeca-

1) Arch. d. Pharm. 1895, 118.

cuanha mit Leichtigkeit zu unterscheiden. Die Rinde der Triosteumwurzel enthält reichlich oxalsauren Kalk in kleinen Drusen und Stärkekörner. Letztere bestehen meist aus zwei oder drei kleineren zusamenhängenden, rundlich bis nierenförmigen Körnchen, welche mit einem Spalt versehen sind. Eine irgendwie charakteristische Schichtung ist nicht zu erkennen. Der Holzkörper zeigt ebenfalls einige Eigenthümlichkeiten. Er besteht aus 1—5 Zellreihen breiten Markstrahlen, deren Zellen radial gestreckt und deutlich getüpfelt sind und aus ebenso breiten Holzstrahlen, die aus Tüpfelgefässen, mässig verdickten Fasern und Holzparenchym bestehen. Sehr charakteristisch ist es nun, dass bei den Fasern nur die Mittelmembran sich mit Salzsäure und Phloroglucin roth färbt, die Verdickungsschichten dagegen nicht. Die Markstrahlen sind vollständig verholzt, während sich das Holzparenchym wieder wie die Fasern verhält. Das Rhizom ist ähnlich gebaut, zeigt aber, wie schon erwähnt, ein deutliches Mark. — Das Alkaloïd der Triosteumwurzel krystallisirt deutlich in Nadeln und scheint der Pflanze eigenthümlich zu sein. Hartwich hat 0,029 % auf folgende Weise isolirt: Die gepulverte Droge wurde mit Alkohol erschöpft, letzterer abdestillirt, der Rückstand zur Extractconsistenz eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Diese ammoniakalische Lösung war anfangs braun, wurde aber bald schön grün. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung angesäuert, mit Wasser ausgeschüttelt, diese Operation wiederholt und der Aether schliesslich verdunstet. Das nach dem Krystallisiren erhaltene Alkaloïd gab deutliche Niederschläge mit Mayers Reagens, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Pikrinsäure. Nun verhält sich zwar Emetin ebenso, doch zeigt unter gewissen Umständen das von Hartwich Triosteïn genannte Product so abweichendes Verhalten, dass an eine Identität zwischen beiden nicht zu denken ist.

*Parfümirte Senegawurzel* soll im Handel vorgekommen sein. P. Rübener[1]) hatte in einer von ihm bezogenen Senegawurzel, die ihm wegen ihres starken Geruches verdächtig erschien, durch Extraction derselben mit Aether und Zusatz von Eisenchlorid verhältnissmässig grosse Mengen von Salicylsäure nachgewiesen. Er machte seinen Befund bekannt und vertrat die Ansicht, dass die fragliche Wurzel durch unerlaubten Zusatz von Salicylsäuremethylester (Gaultheriaöl) geschönt sei. Dieser Meinung trat A. Roos[2]) entgegen und M. Göldner[3]) wies ganz besonders darauf hin, dass die Salicylsäurereaction auf einen natürlichen Gehalt der Wurzel an Gaultheriaöl zurückzuführen sei. Jede Abkochung von Senegawurzel gebe nach dem Vermischen mit etwas Alkohol und Zufügung von verdünnter Eisenchloridlösung die bekannte Salicylsäurereaction. Diese Eigenthümlichkeit zeigen nach Göldner die meisten Polygaleenwurzeln mehr oder weniger. Der

1) Pharm. Ztg. 1895, 242, 282. 2) ebenda 258. 3) ebenda 258 u. 300.

Gehalt derselben an Salicylsäure sei allerdings so schwankend, dass die Reaction auch einmal gänzlich ausbleiben könne. Auch Dünnenberger[1]) weist darauf hin, dass die von Rübener beanstandete Reaction gewissermaassen sogar als Identitätsreaction für Radix Senegae gelten könne. Die Pharm. Helvetica hat dieselbe als solche aufgenommen.

Dass die *Salicylsäure ein natürlicher Bestandtheil der Senegawurzel* ist, wurde von verschiedenen Seiten wiederholt betont, nur gingen bisher die Meinungen der Forscher darüber auseinander, ob dieselbe nur als Ester, oder in Form von Gaultherin (wie in der Rinde von Betula lenta), oder in freiem Zustande darin enthalten sei, oder ob sich die Salicylsäure vielleicht in allen drei Formen in der Senegawurzel vorfinde. A. Schneegans[2]) hat zur näheren Untersuchung der in der Wurzel enthaltenen Salicylsäureverbindungen einige Versuche angestellt. 1 kg gepulverter und getrockneter 1895er Wurzel wurde in einem Extractionsapparate mit wasserfreiem Aether so lange ausgezogen, bis die ablaufenden Tropfen beim Verdunsten keinen Rückstand mehr gaben und bis in der Schale, in welcher dieselben verdunsteten, durch Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung mehr hervorgerufen wurde. Die ätherische Lösung des Auszuges wurde nun mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium durchgeschüttelt und letztere nach dem Ansäuern mittels Salzsäure wiederholt mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine geringe Menge einer harzigen Substanz, in der sich beim längeren Stehen deutliche Krystallnädelchen ausbildeten, welche aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, farblos erhalten und als Salicylsäure erkannt wurden. Das Gewicht derselben betrug 0,6 g (0,06 % der Droge). Dass diese Menge Salicylsäure nicht durch Verseifung eines Theiles des Esters beim Schütteln der ätherischen Lösung mit kohlensaurem Natrium entstanden ist, sondern in freiem Zustande vorhanden war, wurde durch einen Controlversuch mit reinem künstlichen Wintergrünöl festgestellt; es geht unter diesen Umständen keine Salicylsäure in die wässrige Flüssigkeit über. Die ätherische Lösung, die mit kohlensaurem Natrium ausgeschüttelt worden war, wurde nun von Aether befreit und der aus Fett und Harz bestehende Rückstand mit Wasser destillirt. In dem Destillate, welches nach Salicylsäuremethylester roch, wurde die Menge des letzteren colorimetrisch mittels der violetten Eisenchloridreaction und Lösungen von Salicylsäuremethylester von bekanntem Gehalte bestimmt. Sie betrug etwa 0,1 g (0,01 % der Droge). Die Wurzel, welche mit Aether vollständig erschöpft worden war, wurde während einer gewissen Zeit mit Wasser macerirt und sodann der Destillation unterworfen. Das erhaltene geruchlose Destillat färbte sich in keiner Weise auf Zusatz von Eisenchlorid. Der Kolbenrückstand wurde

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 197. 2) Journ. der Pharm. v. Els.-Lothr. 1895, No. 6.

nun mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und die Destillation von Neuem in Gang gesetzt. Auch jetzt reagirte das Destillat auf Zusatz von Eisenchlorid nicht. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Senegawurzel nicht nur Salicylsäuremethylester, sondern freie Salicylsäure enthält. Der Estergehalt beträgt in der untersuchten Wurzel sogar nur einen Bruchtheil des Gehaltes an freier Säure. Die Reaction, welche die Aetherauszüge der Wurzel mit Eisenchlorid geben, ist also hier in erster Linie durch die freie Säure verursacht. Dadurch erklärt sich auch, dass alte Wurzeln, die keinen Geruch mehr besitzen, die Reaction mit Eisenchlorid doch noch intensiv liefern. Die Gegenwart von freier Salicylsäure in der Senegawurzel kann übrigens viel schneller unter Benutzung des von J. E. Gerock und Schneegans zum Nachweis von Salicylsäure neben Salicylsäuremethylester angegebenen Methode bewiesen werden. Versetzt man danach eine verdünnte wässerige Lösung von säurefreiem künstlichen Wintergrünöl mit verdünnter Eisenchloridlösung, so wird die zuerst entstandene violette Färbung durch Schütteln der Flüssigkeit mit etwas Aether oder Chloroform aufgehoben. Enthält das Oel aber nur 2 pro Mille freier Salicylsäure, so wird nach dem Schütteln mit Aether die wässerige Flüssigkeit eine deutlich wahrnehmbare violette Färbung beibehalten. Zur Ausführung dieser Probe mit der Senegawurzel verfährt man am einfachsten in folgender Weise:

5 bis 10 g trockener geschnittener Wurzel werden zweimal mit Aether ausgezogen und die vereinigten filtrirten Auszüge bei gelinder Wärme verdunstet. Der aus Fett und Harz bestehende Rückstand wird mit 5 cc Wasser unter schwachem Erwärmen durchgeschüttelt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat mit Eisenchlorid versetzt. Die entstandene violette Färbung wird durch Schütteln mit Aether nicht verschwinden.

Durch obige Versuche ist ferner bewiesen worden, dass der Salicylsäuremethylester in der Senegawurzel frei enthalten ist und nicht in Form einer dem Gaultherin entsprechenden Verbindung, aus welcher derselbe durch Einwirkung eines Fermentes erst frei gemacht werden müsste. Der Zusatz von Salzsäure, welcher von einigen Autoren und auch von der Ph. Helvetica beim Ausziehen der Wurzel vorgeschrieben wird, und welcher bezweckt, die etwa als Glykosid gebundene Menge von Ester in Freiheit zu setzen, erscheint demnach überflüssig.

### Polygonaceae.

Ueber *brasilianische Nutz- und Heilpflanzen aus der Familie der Polygonaceen* berichtete Th. Peckolt[1]). Die als Gemüse gebrauchten *Rumexarten (R. crispus* L., *R. acetosa* und *R. acetosella)* sind wahrscheinlich europäischen Ursprunges. Officinell ist *R. brasiliensis* Lk., eine in San Paulo, Minas und Rio Janeiro häufige einheimische Art, von der man den frisch ausgepressten

1) Pharm. Rundsch. 1895, 33.

Saft der Blätter als kräftig eröffnendes Mittel benutzt. Die Gattung Polygonum liefert zwei unseren Wasserpfeffer entsprechende scharfe Arten *Polygonum acre HB.* und *P. hydropiperoides Mx.* Polygon. acre ist ein Universalmittel des Volkes bei Hämorrhoidalbeschwerden, für Klystiere und Sitzbäder. P. hydropiperoides wird frisch auf die Haut als Ersatz des Sinapismus applicirt und gilt als Emmenagogum und Reinigungsmittel für Geschwüre. Dagegen ist der Saft des strauchigen *P. stypticum Cham.*, mit grasartigen, schmallinealigen, feinspitzigen Blättern, als Stypticum bei Diarrhöe und Gonorrhöe in Gebrauch. *P. hispidum H. B.*, eine auf den Waldinseln der Prärien in den Staaten Alagoas, Bahia und Ceara wachsende schöne Art mit weissen, in dichtgedrängten Aehren stehenden Blüthen, wird geraucht. Auch als Fischgift wird diese Art benutzt. Besonderen Ruf als Fischgift besitzt auch *Ruprechtia laurifolia Meg.*, eine strauchartige, monöcische Pflanze mit gelben, in fadenförmigen Aehren stehenden Blüthen, die in den Staaten Rio Janeiro, Minas und Bahia bis zum Aequator vorkommt. — Mehrere Arzneipflanzen liefern auch die Gattungen Coccoloba und Triplaris. Von *Coccoloba nitida var. cordata Meissn.* und *C. uvifera Jacq.* sind die süss-säuerlichen Früchte zur Bereitung erfrischender Getränke bei Fieber geschätzt; von *C. crescentiaefolia Cham.* dient das Extract der Früchte zu 0,1 mehrmals täglich als Adstringens bei Diarrhöe. *Triplaris noli tangere Wedd.* ist wegen der Eigenschaft der dichten sammtartigen Behaarung der Zweige, der Aehren, der Brakteen und des rothbräunlichen fruchttragenden Kelches, bei Berührung mit der blossen Haut starkes nesselartiges Brennen hervorzurufen, von Interesse; auch dient der Baum, ebenso wie *Tr. surinamensis,* bösartigen Ameisen zum Aufenthaltsorte. Von einer dritten Art, *Tr. macrocalyx* Casaretto, wird die Rinde als mildes Adstringens, die Wurzelrinde als Abführmittel betrachtet. Eine vierte Art ist *Tr. Pachau Mart.*, ein mittelgrosses Bäumchen, aus dem man durch Verwunden der Rinden einen als Wundheilmittel sehr geschätzten Balsam, Balsamo de Pachau, gewinnt. — Schliesslich ist noch *Mühlenbeckia sagittifolia,* die „Sarsaparille von Rio Grande", zu nennen, deren Wurzeldecoct als Ersatz der Abkochungen der im Süden nicht gedeihenden Smilax Sarsaparilla dient. Es ist eine strauchartige Pflanze mit dünnen sich windenden Zweigen, weissen Blüthen und wenig fleischigen Früchten, die von den Indianern genossen werden.

*Polygonum cuspidatum.* Als der *Hauptbestandtheil der Wurzel* dieser in China und Japan einheimischen Pflanze wurde von G. Perkin [1]) ein in glänzenden gelben Nadeln krystallisirendes Glykosid vom Schmelzpuncte 202—203° gefunden, dem die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ zukommt. Bei der Hydrolyse desselben wurde Emodin gebildet. Verf. bezeichnet das Glykosid mit dem Namen Cuspidatin. Ferner wurde aus der Wurzel freies Emodin, ein Wachs von

1) Chem. Ztg. 1895, 2126.

der Formel $C_{18}H_{28}O$ und ein zweites Glykosid erhalten, bei dessen Hydrolyse Emodinmonomethyläther gebildet wurde.

Untersuchungen über den *Säuregehalt der Rhabarberblattstiele und des Rhabarberweins* hat Richard Otto[1]) angestellt. Da die Rhabarberstiele an sich bekanntlich ein weit verbreitetes Genussmittel bilden und auch zur Bereitung von gegohrenem Getränk (Rhabarberwein) benutzt werden, so lag die Aufgabe nahe, die Pflanze in Anbetracht des bekannten Vorkommens von Oxalaten in der Wurzel und der Giftigkeit der Oxalsäureverbindungen, auf solche, besonders auf wasserlösliche zu untersuchen. Nachdem auf mikrochemischem Wege die Anwesenheit reichlicher Mengen Calciumoxalats in den Blattstielen von Rheum palmatum, R. crispum, R. nepalense, R. nutans, R. leucorhizum und R. officinale festgestellt worden war, untersuchte Otto vier Rhabarberarten, resp. Varietäten nämlich Royal Albert, Rheum crispum, R. nutans und R. nepalense qualitativ auf lösliche Oxalate, und fand in sämmtlichen Kaliumoxalat neben freier Oxalsäure. Die quantitative Untersuchung ergab dann für Prince of Wales 0,19 % — Queen Victoria 0,19 % — Rheum nepalense 0,21 % — R. Paragon 0,22 % — R. nutans 0,31 % — R. crispum 0,20 % — R. leucorhizum 0,22 % — R. palmatum 0,25 % und etwas später für R. nepalense 0,27 % an freier Oxalsäure resp. in Wasser löslichen Oxalaten. — Es unterliegt keinem Zweifel, dass fortdauernder Genuss von Rhabarber mit derartigen Oxalatmengen auf die Dauer gesundheitsschädigend wirken muss, deshalb war die Untersuchung von Wein, aus Rhabarberstielen hergestellt, angezeigt. Es ergab sich hierbei, dass reiner, ungeschönter und nicht gezuckerter Rhabarberwein, welcher von gelblicher Farbe, bitterem Geschmacke und saurer Reaction war, 0,067 % Oxalsäure enthielt; eine Menge, die der menschlichen Gesundheit sicher unzuträglich ist. Durch Zusatz von frisch gefälltem Calciumcarbonat in geeignetem Verhältniss kann man indessen die Oxalsäure binden und als Calciumoxalat fällen und so den Saft oder den Wein von den schädlichen Verbindungen befreien.

*Rumex hymenosepalus.* Aus Texas wurden neuerdings Wurzelknollen dieser Pflanze importirt, die, wie schon 1890 von Moore nachgewiesen wurde, durch grossen Gerbstoffgehalt ausgezeichnet sind. Dieselben bestehen fast ganz aus dünnwandigen Parenchymzellen, die grosse Stärkemengen enthalten. Verholzt sind in den Wurzeln nur die meist in radialen Reihen zu kleinen Gruppen vereinigten Gefässe und dickwandige Steinzellen, die sich vereinzelt in der primären Rinde vorfinden. Ausserdem finden sich in Rinde und Holz zahlreiche Drusen von Calciumoxalat. Der Kork ist dünnwandig. Legt man die Schnitte in Kaliumbichromat, so kann man zahlreiche in Holz und Rinde zerstreute Parenchymzellen beobachten, die von einem dunkelbraunen bis ganz schwarzen Niederschlage erfüllt sind. Aehnliche Bilder erhält man von

1) Landwirthsch. Jahrbücher 1895, 273; Apoth. Ztg. 1895, 354 u. 549.

Stücken, die in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kupfer gelegen haben. Die betreffenden Knollen sollen 23 % Gerbsäure enthalten und ein doppelt so stark wirkendes Gerbmittel darstellen als die Eichenrinde [1]).

## Primulaceae.

Als Ursache einer von Riehl [2]) beobachteten Dermatitis ergab sich die Berührung einer Primelart *(Primula obconica)*, die aus China eingeführt ist. Der Sitz des hautreizenden Stoffes sind wahrscheinlich kleine, an den Blättern sitzende Härchen. Diese bestehen aus drei säulenförmig angeordneten cylindrischen Zellen, deren Endglied kugelig, bläschenförmig oder gefaltet ist, je nach der Füllung. Diese besteht aus einer farblosen oder gelblichen klaren Flüssigkeit. Die Natur des reizenden Stoffes konnte noch nicht genauer festgestellt werden.

## Ranunculaceae.

*Adonis vernalis.* Zur *Darstellung von Aconitsäure* soll nach Orlow [3]) der wässrige Auszug des Krautes von Adonis vernalis zuerst mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Blei gefällt und später ein Ueberschuss dieser Lösung zugesetzt werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abfiltrirte Lösung eingeengt, der Rückstand mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und die Aconitsäure in wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt und umkrystallisirt. Der Gehalt an Salzen der Aconitsäure in Adonis vernalis soll bis 10 % betragen können.

*Cimicifuga racemosa Nutt.*, vom östlichen Canada bis zum südlichen Florida einheimisch, ist ein 7—8 Fuss hohes, perennirendes Kraut mit gestielten dreitheiligen Blättern, deren Theilblättchen eiförmig oder eiförmig-oblong gestaltet sind. Die Blüthen stehen in endständigen Trauben, die Schoten sind oblong. Das dicke, knotige Rhizom mit zahlreichen Wurzeln ist in Nordamerika officinell. Das horizontal kriechende Rhizom wird 4—5 Zoll lang und 1 Zoll dick. Die Oberfläche ist schuppig, die seitlichen Theile sind scharf geringelt und mit dünnen Wurzeln besetzt, welche beim Trocknen meist abbrechen. Der Wurzelstock ist schwarzbraun, innen weiss, der Bruch ist leicht faserig, der Geschmack bitter und scharf. Eine genaue *Beschreibung der Structur des Rhizoms* giebt E. S. Bastin [4]). Auf dem Querschnitte des Rhizoms erkennt man bei Färbung mit Phloroglucin und Salzsäure kurze, ungleich gestaltete und in ungleichen Zwischenräumen von einander um ein grosses centrales Mark stehende Holzbündel. Die Gefässbündel sind gewöhnlich schmaler als die sie trennenden Markstrahlen. Die Rinde ist dick.

1) Chem. Ztg. 1895, 217. 2) Wien. Med. Woch. 1895, No. 11.
3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, No. 49. 4) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 133.

Der in der nämlichen Weise behandelte Querschnitt zeigt den unregelmässigen Verlauf der Bündel und die Existenz anastomosirender Verzweigungen zwischen einzelnen. Das Parenchym des Rhizoms enthält, wenn die Droge im Herbst gesammelt wird, feinkörnige Stärke, zumeist aus einfachen, rundlichen Körnchen mit undeutlichem Hilum, selten mit concentrischen Ringen bestehend, doch kommen auch zusammengesetzte Körner vor. Sehr charakteristisch für die Droge ist das mikroskopische Verhalten der Wurzeln, weil es wenige dikotyledonische Wurzeln giebt, in denen die secundären Veränderungen so deutlich zu erkennen sind. Macht man einen Schnitt in der Nähe der Spitze der Wurzel, einen anderen in der Mitte und einen dritten an der Basis, so kann man die primäre Structur des Centralbündels und die secundären Veränderungen sehr genau unterscheiden. Das primäre Bündel ist gewöhnlich tetrarch, mitunter triarch oder pentarch. In älteren Parthieen ist das ganze Bündel stark, in der ältesten Portion enorm vergrössert und hier findet sich zwischen jedem Paar primären Xylems und hinter jeder Phloëmmasse ein grosser Xylemkeil, so dass die Xylemelemente die Form eines Malteserkreuzes darbieten.

*Delphinium Zalil.* Die Blumen dieser von Aitchison in England als Zierpflanze eingeführten gelbblühenden Ritterspornart dienen in Persien und Afghanistan zum Gelbfärben der Seide. Nach den in Indien gemachten Versuchen ist ihre färbende Kraft nur halb so gross wie die der Blüthenknospen von Sophora japonica L. und nicht halb so gross wie die der Rinde von Quercus tinctoria (Quercitronholz). Die Farbe ist allerdings ein reineres Gelb, weniger mit Orange gemengt [1]).

*Hydrastis canadensis.* Alfr. R. L. Dohme und Hermann Engelhardt [2]) haben zur *Bestimmung des Hydrastins* die Methoden von Keller und O. Linde benutzt und gelangten dabei zu verschiedenen Resultaten. Trockene Wurzel gab nach Keller's Methode 2,62 %, nach Linde's Methode 3,14 % Hydrastin; frische feuchte Wurzel nach Keller's Methode 2,32 %, nach Linde's Methode 2,42 % Hydrastin. Die frische Wurzel enthielt 50,4 % Feuchtigkeit, welche bei der Berechnung in Abzug gebracht sind. Das nach Linde erhaltene Alkaloïd ist von grösserer Reinheit als das nach Keller. Um nachzuweisen, wie viel Hydrastin in freiem und wie viel in gebundenem Zustande in der Wurzel enthalten ist, verfuhren die Verf. nach folgender Methode: 20 g der trockenen Droge wurden 24 Stunden mit 80 g Benzol macerirt, nach dieser Zeit das Benzol abfiltrirt und die Droge unter Zusatz von Aether extrahirt. Die vereinigten Aetherauszüge wurden mit einer 5 %ig. Salzsäure mehrere Male extrahirt. Die sauren Lösungen des Alkaloïds wurden alkalisch gemacht, mit Aether extrahirt, und der Rückstand ward nach Verdunsten des letzteren gewogen. Die Ausbeute betrug 0,485 %. Da die Wurzel

1) Durch Pharm. Ztg. 1895, 705. 2) Pharm. Rundsch. 1895, 235.

2,62 % Gesammthydrastin enthält, so ergiebt sich, dass 18,5 % des ganzen Hydrastins sich in freiem Zustande befinden. — Bei der Controlanalyse fanden die Verf. nach Keller noch 2,12 % Alkaloid in gebundenem Zustande. Folglich sind in der trockenen Droge 18,5 % des ges. Hydrastins in freiem Zustande und 81 % an Säuren gebunden. Auf demselben Wege wurden in der frischen Wurzel gefunden: 31,7 des ges. Hydrastins in freiem Zustande und 66,8 % an Säuren gebunden. Die Differenz von 0,4 % bei der trockenen Wurzel und 1,5 % bei der feuchten lässt sich namentlich bei letzterer leicht erklären, weil es schwer hält, ein gleichartiges Durchschnittsmuster zu erhalten. Die aus dem Benzol erhaltenen Krystalle schmolzen bei 135° C. und wurden dadurch als Hydrastin identificirt. Die Krystalle waren stets von einem gelblichen Harz, welches sich nicht krystallisiren liess, begleitet, doch waren sie von demselben durch fractionirte Krystallisation leicht zu befreien. — Verf. sind mit weiteren Untersuchungen dieses Harzes in der Säure beschäftigt.

Zur *Darstellung von Berberin aus Rhizoma Hydrastis* giebt N. Orlow[1]) folgende Methode an: Die zerkleinerte Droge wird mit dem gleichen Volum warmen Wassers ausgezogen, der Auszug bis zum Gewichte der angewendeten Droge eingeengt und mit Salzsäure gefällt. Aus dem entstandenen Niederschlage von chlorwasserstoffsaurem Berberin wird durch Zersetzung mit Bleihydroxyd und Extraction mit Spiritus das freie Alkaloid erhalten. Die saure Flüssigkeit kann sodann zur Darstellung von Hydrastin dienen. Ein noch besseres Präparat soll erhalten werden, wenn der wässrige Auszug mit Aetznatron gefällt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt wird.

## Rhamnaceae.

*Rhamnus.* Zur *quantitativen Bestimmung der wirksamen Bestandtheile (Emodins) der Rinde von Frangula und Cascara sagrada* hat Victor Schmelik[2]) folgende Methode ausgearbeitet. 10 g (eines nöthigenfalls zu dem Behufe zu bereitenden) Fluidextracts von Frangula werden in einer Porzellanschaale von 6—7 cm Durchmesser bis auf ca. 3 g eingedampft, zu dem Rückstand unter Umrühren 20 cc Alkohol von 95 % zugesetzt, das Ganze durch Baumwolle in einen Kolben filtrirt und der Rückstand noch dreimal mit 10 cc ebenso starkem Alkohol nachgespült. Der Alkohol wird im Dampfbade abgedampft, der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen und abgekühlt in einen Scheidetrichter von ca. 100 cc Inhalt gespült. Nach Zusatz von etlichen Tropfen verdünnter Salzsäure wird dreimal mit ca. 20 cc Chloroform ausgeschüttelt und die gesammelten Chloroformauszüge werden abdestillirt; beim vorsichtigen Abdampfen des Chloroforms bleibt ein krystallinischer Rückstand, der mit etwas Natronlauge

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895. No. 49. 2) Nordisk Tidskr. 1895, März.

aufgelöst und so weit mit lauwarmem Wasser verdünnt wird, dass er dieselbe Farbstärke hat, wie eine vorher bereitete Probe-Emodinlösung, ein Verhältniss von etwa 0,01 g in 500 cc. Die Vergleichung der Flüssigkeitssäulen kann in gewöhnlichen dünnwandigen Cylindergläsern, am besten allerdings in dem von C. H. Wolff empfohlenen Colorimeter vorgenommen werden. — Schmelik fand in Fluidextracten nach der

| Pharmakopöe | vom spec. Gew. | Extract-% | Emodin % |
|---|---|---|---|
| dänischen | 1,048 | 22,07 | 0,089—0,1 |
| deutschen | 1,044 | 17,80 | 0,075 |
| U. S. | 1,068 | 24,60 | 0,1—0,12 |
| Supplem. zur Norw. Taxe | 1,065 | 18,20 | 0,08 |

Bei der Bestimmung des Emodins in Cascara sagrada wird zunächst wie oben verfahren, sodann der alkoholische Rückstand mit etwas Natronlauge alkalisch gemacht, gelöst in den Scheidetrichter gebracht, nunmehr mit 20 cc Chloroform gut umgeschüttelt und vorsichtig nach und nach unter stetem Umrühren einige Tropfen Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, dann wird der Chloroformauszug abgeschieden. Die Flüssigkeit wird wiederum mit Natronlauge alkalisch gemacht, 20 cc Chloroform zugesetzt, darauf Salzsäure bis zur sauren Reaction, gut geschüttelt und das Chloroform abgezogen, und die ganze Operation noch zweimal wiederholt; dann werden die gemischten Chloroformauszüge abdestillirt. Mit dem Rückstand wird die colorimetrische Probe, wie vorher beschrieben, angestellt.

Als *Bestandtheil der Gelbbeeren* ist nach Perkin und Geldard[1]) neben Quercetin und Rhamnetin noch ein dritter Körper in dem Farbstoffe der Beeren enthalten, welcher sich aus Farbstoffgemisch mittels Toluols ausziehen lässt. Derselbe krystallisirt in gelben, bei 214—215° schmelzenden Nadeln und hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_7$ und bildet eine Triacetylverbindung in farblosen Nadeln, mit Jodwasserstoffsäure liefert die Verbindung Quercetin und 2 Mol. Methyljodid, ist also als Quercetindimethyläther auszusprechen. Das Rhamnazin, wie Verf. die neue Verbindung nennen, besitzt nur höchst geringe färbende Eigenschaften. — In den Gelbbeeren sind also folgende Farbstoffe enthalten: Rhamnazin (Quercetindimethyläther) $C_{17}H_{14}O_7$, Rhamnetin (Quercetinmonomethyläther) $C_{16}H_{12}O_7$ und Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$.

## Rosaceae.

*Hagenia abyssinica.* Die pharmakologische Prüfung des von Leichsenring (s. Jahresber. 1894, 177) dargestellten *Kosotoxins* hat M. Handmann[2]) vorgenommen und gefunden, dass das Mittel ein eminentes Muskelgift ist, während es auf das Centralnervensystem wenig intensiv einwirkt. Es steht also in dieser Hinsicht der Pannasäure nahe, während die Filix- und Polystichumsäure vorwiegend centrale Lähmungen hervorrufen.

1) Chem. Ztg. 1895, 962. 2) Apoth. Ztg. 1895, 868.

*Prunus.* In einer ausführlichen Studie über die *Structur der Rinden amerikanischer Kirschbäume*, in welcher Prunus serotina Ehrh., P. avium L., P. Mahaleb L., P. Virginiana L. und P. Pennsylvanica L. fil. berücksichtigt werden, weist Edson S. Bastin[1]) nach, dass die in den Vereinigten Staaten vielfach bei Herzleiden und bei anderen Krankheiten gebrauchte, auch in Europa hier und da benutzte *Rinde der wilden Kirsche* (Wild Cherry Bark) nicht von Prunus Virginiana, sondern von Pr. serotina abzuleiten ist und dem entsprechend Cort. Pruni serotinae zu nennen sein wird. *Prunus serotina Ehrh.* ist ein gewöhnlicher Baum in den Waldgegenden der Vereinigten Staaten, der von Minnesota, Nebraska und Louisiana östlich bis zum Atlantischen Ozean geht und auch in Südkanada und Neuschottland vorkommt. In dem Felsengebirge und westlich davon kommt der Baum wild nicht vor. Seine üppigste Entwicklung hat er im Thale des Ohio, wo er mitunter 100 Fuss hoch und 4 Fuss dick wird; doch ist er durchgängig nur 40—60 Fuss hoch und 1/2 Fuss dick. Die Stammrinde ist dunkelbraun und durch Exfoliation der Korkschichten aussen rauh, die Zweigrinde glatt, selbst glänzend, dunkelröthlichbraun, dicht punctirt mit kleinen weissen Lenticellen; die Korkschicht ist leicht papierartig abzuziehen. Die kurzgestielten Blätter sind elliptisch, länglich lanzettlich, nach oben sich verschmälernd, dicht gesägt, an beiden Seiten glatt, in der Nähe der Insertion des Blattes finden sich gewöhnlich ein Paar Drüsen. Die kleinen, weissen, nicht sehr angenehm riechenden Blumen erscheinen im ersten Frühling nach den Blättern und bilden endständige Trauben an kleinen beblätterten Zweigen; die Früchte sind erbsengross, dunkelpurpurfarben, von bitterlich, etwas adstringirendem Geschmacke. Im Gegensatze zu Prunus serotina ist *Pr. Virginiana*, die Choke Cherry, so genannt wegen ihres sehr adstringirenden Geschmackes, ein kleiner Baum, der höchstens den Durchmesser von 2—3 Zoll erreicht, meist nur ein Strauch; Stamm und Zweige sind nicht so dunkel, eher grau als schwärzlich, die Wärzchen weniger zahlreich, die Blätter dünn, länglich oval oder eiförmig, ohne allmähliche Verschmälerung rasch in eine Spitze endigend, scharf gesägt (mit schmalen vorspringenden, oft doppelten Zähnen). Die Blüthenblätter sind rundlicher als bei Pr. serotina Ehrh. Sehr deutlich lassen sich übrigens die beiden Rinden auch mikroskopisch unterscheiden. Die Markstrahlen von P. Virginiana sind 3—4 Zellen breit und weit weniger gebogen als bei P. serotina oder in der Rinde irgend einer der untersuchten Kirschen. In der Rinde fehlen die in Cortex Pruni serotinae überaus häufigen Steinzellen, dagegen sind reichlich gewundene Sklerenchymfasern, ebenso wie in der Rinde von P. Pennsylvanica und P. avium nicht bloss in der Innenrinde, sondern auch in der eigentlichen Rinde vorhanden. Ausserdem finden sich Bastfasern in grossen, unregelmässigen Massen in der

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 435, 597.

Innenrinde vor. Calciumoxalat ist reichlich vorhanden; Amylum fehlte in den untersuchten (im Juni gesammelten) Stücken. An Aroma und Bitterkeit steht die Rinde von P. Virginiana der von P. serotina nach, doch tritt der Bittermandelgeruch und -Geschmack stärker als an einer der anderen untersuchten Species hervor. — Eine aus London erhaltene Wild Cherry Bark entsprach in der mikroskopischen Structur keiner der beiden genannten Rinden und stimmte am meisten, jedoch nicht ganz, mit der Rinde von *Pr. Pennsylvanica* überein. Vermuthlich stammt sie von einer noch nicht untersuchten Kirschenart, von denen an der Pacificküste noch P. demissa, P. marginata und P. ilicifolia, in Karolina noch P. Caroliniana vorkommen. — Die Rinde von *Prunus demissa Walters*, die von Sargent nur für eine Varietät von Prunus virginiana gehalten wird, ist mehr baumartig als die östliche Form der letzteren, obschon auch sie selten über 12 Fuss hoch wird; die Unterseite der Blätter ist flaumig, nicht glatt, die Blattbasis häufig etwas herzförmig statt keilförmig; das Gewebe des Blattes mehr lederartig, die Früchte sind weniger adstringirend. Die aus Kalifornien erhaltene Rinde authentischer Prunus demissa erwies sich zwar als weniger bitter, aber als ebenso aromatisch wie gute Rinde von Prunus serotina, und übertraf sogar mehrere von Bastin untersuchte Rinden von Prunus virginiana. Aeussere Differenzen (abgesehen vom reichlichen Flechtenwachsthum auf der kalifornischen Rinde) und Verschiedenheiten des Bruches und der Farbe der Innenrinde waren nicht nachzuweisen. Ebenso erwies sich die mikroskopische Structur im wesentlichen gleichartig. Auch diese Rinde hat weniger schiefe Markstrahlen als die anderen Rinden, zahlreiche Sklerenchymfasern in der Mittelrinde, reichliche sternförmige Gruppen oder Einzelkrystalle von Calciumoxalat in dem gesammten Rindenparenchym und zusammengesetzte Amylumkörnchen mit deutlichem, central belegenem Hilum.

Die *Rinde von Prunus Virginiana* haben A. B. Stevens und J. N. Judy[1]) untersucht, um festzustellen, ob die dünne grüne Rinde werthvollere therapeutische Eigenschaften besitzt als die ältere und dickere Rinde. Die dicke Rinde enthielt 0,35 %, die dünne 0,26 % Cyanwasserstoffsäure. Die Ausbeute an Amygdalin (oder verwandter Substanz) war im Durchschnitt: Aus der dicken Rinde 4,12 %, aus der dünnen Rinde 3,16 %. Es folgt daraus, dass die stärkere therapeutische Wirkung der dickeren Rinde zukommen würde, und dass letztere in Folge dessen vorzuziehen sei.

A. R. L. Dohme und H. Engelhardt[2]) fanden im Gegensatz hierzu, dass die junge grüne Rinde etwas mehr Cyanwasserstoffsäure enthält als die dicke braune und daher besser ist als diese.

---

1) Amer. Pharm. Association. Pharm. Rundschau 1895 XIII, 204.
2) Pharm. Rundsch. New-York 1895, 260.

**Rubiaceae.**

*Basanacantha spinosa var. ferox Schum.* Die Blätter und Rinde dieses dünnstämmigen Bäumchens des brasilianischen Urwaldes dienen als Tonicum. Th. Peckolt fand in den lederartigen, wenig saftigen Blättern 58 % Wasser, ferner 0,418 % eines fetten Oeles (spec. Gew. 0,8965 bei 25°), sowie 0,27 % einer krystallisirten Substanz, welche in der trockenen Rinde zu 2,23 % vorhanden ist. Diesen krystallisirten Bestandtheil hat B. Grützner[1]) näher untersucht und mit dem *Mannit* identisch gefunden. Auffallend ist die Reichhaltigkeit der tropischen Rubiaceen an Mannit; Basanacantha ist schon der vierte Vertreter dieser Familie, in welcher von Peckolt Mannit gefunden wurde. Während Kwasnik, welcher einen krystallinischen Bestandtheil der Genipa brasiliensis Mart. als Mannit identificirte, fand, dass sein Untersuchungsmaterial wie auch reiner Mannit anderer Herkunft nach kurzem Kochen oder auch nur längerem Stehen mit heisser Fehling'scher Lösung eine Abscheidung von Kupferoxydul hervorrief, beobachtete Grützner bei dem Mannit aus Basanacantha wie auch mit reinem Mannit des Handels keine Reduction.

*Cinchona.* Als billigere *Substituirungen für die echte südamerikanische Calisaya-China* werden von Caesar u. Loretz[2]) die im Aussehen ähnlichen, ziemlich gehaltlosen Cochabamba-Rinden erwähnt, sowie eine grossstückige, flache Carthagena-Rinde.

Zur *Alkaloïdbestimmung der Cinchonarinde* empfiehlt C. C. Keller[3]) folgendes Verfahren: In ein trockenes Glas von 200 cc Inhalt bringt man 12 g getrocknetes Cinchonarindenpulver (Sieb V—VI der Pharm. Germ. III), übergiesst es mit 90 g Aether und 30 g Chloroform und schüttelt während 5 Minuten öfters um. Hierauf setzt man 10 cc Ammoniakflüssigkeit hinzu und agitirt sofort kräftig. Nach einer halben Stunde, während welcher die Mischung öfter geschüttelt wurde, fügt man 10, bei Calisayarinden 12—15 cc Wasser hinzu und schüttelt solange kräftig und anhaltend, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat. Nunmehr wiegt man 100 g des Chloroform-Aether-Auszuges ab und lässt ihn 1—2 Stunden ruhig stehen, worauf man die klare Flüssigkeit von ausgeschiedenen Wassertröpfchen und Rindenpulver sorgfältig in einen Scheidetrichter abgiesst und dreimal mit verdünnter Salzsäure mit 1 % Gehalt an HCl (mit 30, 20 und 10 cc) ausschüttelt. Die saure Lösung bringt man neuerdings in einen Scheidetrichter, fügt Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und schüttelt unter Verwendung eines zweiten Scheidetrichters dreimal mit Chloroform-Aether aus, indem man im Ganzen eine Mischung von 90 g Aether und 10 g Chloroform verwendet. Die Alkaloïdlösung wird durch ein kleines mit Aether benetztes Filter gegossen,

1) Arch. d. Pharm. 1895, 1. 2) Handelsber. 1895, Sept.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 449.

Chloroform und Aether aus einem tarirten Kölbchen abdestillirt und der Rückstand bei 80—90° getrocknet, dann gewogen.

Bekanntlich beherbergen die *Cinchonarinden* (spec. Ch. Calisaya) sehr viele *Flechten*, die dieselben charakterisiren. Nebst einer ungeheuren Anzahl von Krustenflechten enthalten sie auch grosse Laub- und Strauchflechten — von den letzteren vorwiegend die Gattung *Usnea* in so grosser Menge, dass man dieselbe auch an den kleinen im Handel vorkommenden Stückchen überall findet. Auf einer neuerdings untersuchten Sendung von Chinarinden fand Senft [1]) folgende Arten: Usnea ceratina Ach., U. ceratina var. sorediella Oliv. Sehr viele der erwähnten Flechten haben der Usnea articulata (L) Hoffm. und U. intestiniformis Ach. angehört, dagegen fand Verf. nur ein kleines Exemplar von U. longissima Ach. und Ramalina farinacea Fr.

*Cinchona-Cultur in Columbia.* Der Britische Consul in Bogota berichtet, dass im Staate Columbia eine ausgezeichnete Cinchona cultivirt wird. Man begann mit den Anpflanzungen in Tolima in grossem Massstabe. Obgleich dieselben wegen des Sinkens der Chininpreise eine Zeit lang verlassen wurden, hat sich doch eine grosse Anzahl Bäume, namentlich C. succirubra, calisaya und officinalis sehr gut entwickelt. C. officinalis hat indessen fast völlig ausgerottet werden müssen, da die Bäume von einer auch auf Jamaika beobachteten Krankheit befallen wurden. Von einheimischen Arten werden noch folgende cultivirt: Thomsoniana, Ledger. verdu, negra, morada, Tuna, pombiana etc. Unter diesen zeichnet sich die Tuna durch einen hohen Gehalt an Chinin (6,78 %) aus [2]).

*Cinchona-Cultur in British Indien* [3]). Die Anpflanzungen in Darjeeling betrugen Ende 1893 4331000 Cinchona-Bäume d. h. 100000 weniger als in dem vorhergehenden Jahre. 4/5 derselben sind Chinin-, die übrigen Cinchonin liefernde Bäume. Der Ertrag an trockener Rinde betrug 304000 lbs, aus welcher 3481 lbs. Cinchona-Febrifuge und 5242 lbs Chininsulfat dargestellt wurden. In den Nilgiri-Plantagen, in welchen nur Chinin liefernde Bäume gezogen werden, war das Jahr 1893 aus Mangel an Sonnenschein ein ungünstiges. Der Vorrath an Rinde betrug 416000 lbs, geerntet wurden 119000 lbs. Die Chinin-Fabrik verarbeitete 172000 lbs. Es wurden 4933 lbs Chinin und 3139 lbs Cinchonin-Febrifuge dargestellt, von welchen der grösste Theil im Lande selbst verbraucht wurde. Der Gesammtexport der Chinarinde aus Indien betrug: 1888—89 3074000, 1891—92 2693000, 1892—93 2814000 lbs. Diesen Mittheilungen wird im Kew Bulletin [2]) noch folgendes hinzugefügt: Die Cinchona-Plantagen werden eingetheilt in Regierungspflanzungen und Privatpflanzungen. Von den Regierungspflanzungen umfassen die Sikkim-Plantagen in Bengalen 2342

1) Pharm. Post 1895, 17. 2) Brit. and Colon. Drugg. 1895. fol. 28, 178. 3) Pharm. Journ. and Trans. 1894 No. 1267, 267.

Acres. Von diesen sind 1000 Acres mit Cinchona ledgeriana, 700 Acres mit Cinchona ledg. hybrida, 600 Acres mit Cinchona succirubra bepflanzt. Die übrigen Regierungsplantagen liegen in Madras an den Nilgiris und umfassen 900 Acres. Die Privatpflanzungen liegen in Darjeeling (Bengalen), Madura (Madras), Malabar, an den Nilgiris und Coorg und in den Staaten von Mysore und Travancore. Die unter Cultur befindliche Fläche wird auf 6278 Acres geschätzt. Von diesen befinden sich allein 4807 in Madras und hauptsächlich an den Nilgiris. Die Rindenausbeute der Regierungsplantagen betrug im Jahre 1892/93 423873 Pfd., diejenigen der Privatplantagen 1458707 Pfd., zusammen 1872580 Pfd. Ende März 1893 wurde die Gesammtmenge der Rinden liefernden Bäume auf 10000000 Stück geschätzt.

Besonderes pharmakognostisches Interesse bieten Mittheilungen über die *Chinacultur und die Chininfabrication auf Java.* Trotz der europäischen Concurrenz und der jetzt geltenden niedrigen Preise hofft man die längst geplante Errichtung einer Chininfabrik auf Java verwirklichen zu können, da sich die zur Darstellung von jährlich 15000 kg Chinin nothwendigen 300000 kg Chinarinde durch dortige Pflanzer werden beschaffen lassen und da man in Folge des grossen Verbrauches von Chinin in den holländischen Colonien glaubt, nöthigenfalls den europäischen Markt vernachlässigen zu dürfen [1]).

*Coffea arabica.* Ueber Kaffee s. Abschnitt „Nahrungs- und Genussmittel".

Ueber den *Einfluss des Trocknens auf die Cinchonarinden* und speciell auf die *Rinde von Cinchona succirubra* hat P. v. Leersum [2]) Untersuchungen angestellt, zu welchen die Anregung von De Vrij ausgegangen ist. Dieser hatte aus der jetzt im Handel befindlichen Succirubrarinde kein Extractum Chinae liquidum mit einem Minimalgehalte von 7 % Chinotannaten erhalten können und hatte desshalb die Ansicht ausgesprochen, dass das in den Regierungsplantagen benutzte künstliche Trocknen der Rinden eine Verminderung des Alkaloïdgehaltes zur Folge habe. Es wurde deshalb von dem nämlichen Exemplare einer Succirubra, einem 15jährigen Baume, die Stammrinde an drei gleichen Stellen in drei Theile getheilt, wovon der eine ausschliesslich in der Sonne, der andere zunächst in der Sonne soweit, dass er die grösste Wassermenge verloren hatte, getrocknet und dann in dem sog. Sirocco, der in dem Etablissement üblichen Trockenmaschine, bei einer Maximaltemperatur von 93° nachgetrocknet wurde, während das Trocknen des dritten unmittelbar in dem Sirocco stattfand. Es ist bekannt, dass, wenn man gute Succirubrarinde gewinnen will, die Ernte in der Regenzeit (November bis Mai) geschehen muss, weil sich dann die Rinde leichter loslöst und weil dadurch das Losstossen der Epidermis, wie solches an kranken Exemplaren

1) Pharm. Ztg. 1895, Nr. 27.

2) Nederl. Tiidschr. voor Pharm. 1895, p. 1.

und bei dem Producte der trocknen Jahreszeit geschieht, verhütet wird. Das Bergklima von Westjava macht es aber, da die Sonne wochenlang entweder gar nicht oder nur an wenigen Morgen scheint, bei einigermaassen belangreicher Ernte unmöglich, ein zum Verkaufe taugliches, schimmelfreies Product zu erhalten. Es muss daher auf jeden Fall Nachtrocknen im Sirocco stattfinden. Künstliches Trocknen unmittelbar nach der Ernte verringert den Werth des Productes in fast noch höherem Maasse, indem sich theils die Röhren krumm ziehen, theils in der Regel auch die Epidermis sich loslöst, endlich aber auch die Farbe des aus der in dieser Weise getrockneten Rinde dargestellten Pulvers weit dunkler ausfällt. Auch das Decoct ist weit dunkler und ebenso ein kalter Aufguss mit salzsäurehaltigem Wasser, der noch dazu mit Natriumhydroxydlösung massenhaften Niederschlag giebt. Eine Veränderung des Alkaloidgehaltes findet dagegen nicht statt, denn die Durchschnittszahlen für den Totalgehalt stellen sich, auf die absolut trockne Rinde berechnet, für die Lufttrocknung auf 8,349 %, für die combinirte Trocknung auf 8,305 und für die ausschliessliche Trocknung im Sirocco auf 8,297 %, Zahlen, die eine nicht ins Gewicht fallende Differenz zeigen. Dasselbe gilt für die Ziffern des Chiningehaltes: 1,916 — 1,834 — 1,836. Die Ursache, weshalb das De Vrij'sche Extractum liquidum nicht mehr dem früheren gleichwerthig ausfällt, ist, dass die gegenwärtigen Succirubraplantagen auf Java von den früheren abweichen und vorwaltend aus Bastarden von Succirubra und Calisaya bestehen. Für lufttrockne Succirubrarinde beträgt der durchschnittliche Chiningehalt 0,82—1,37, der Gesammtgehalt an Alkaloiden 6,05 bis 10,79 %. Auf den Auctionen werden aber mehr Rinden mit 2½—3½ % Chininsulfat als mit 1,84 % (entsprechend 1,84 Chinin) angeboten, so dass es sich unmöglich um typische Succirubra handeln kann.

*Palicourea rigida.* Die eigenthümlichen gelbgrünen Blätter, denen in Brasilien digitalisähnliche Wirkung zugeschrieben wird, verdanken nach M. Elfstrand[1]) ihre Färbung einer in allen Epidermiszellen in äusserst kleinen Tropfen befindlichen gelben Masse, deren chemische Natur noch aufzuklären bleibt.

*Psychotria Ipecacuanha.* Von London aus kamen als *Rio-Ipecacuanha* Sorten von abweichendem Aeusseren in den Handel, welche das Aussehen einer gewaschenen Waare besitzen. Dieselben sind von dunkelbräunlicher Farbe, auffällig räucherigem Geruche, und lässt sich die künstliche Waschung einer wahrscheinlich seebeschädigten, havarirten Waare auch an der Veränderung der Farbe des Bruches nachweisen, auf welchem bei einzelnen Exemplaren ausserdem mit der Lupe erkennbare Schimmelbildungen sich zeigen, wie sie an einer havarirten Waare immer zu beobachten sind. Nach Caesar & Loretz[2]) zeigen gerade solche Partien einen sehr geringen Gehalt, und es ist auch des-

1) Upsala Lakareförenings Förh. Bd. 30. 558. 2) Handelsber. 1895.

halb nöthig, die Aufmerksamkeit besonders darauf hinzulenken, weil diese Wurzeln ihres blanken, bräunlichen, gleichmässigen Aussehens wegen gegenüber einer die natürliche, mehr graue, anscheinend schmutzige Farbe zeigenden echten Rio-Ipecacuanha vielfach vorgezogen werden. Die Feststellung eines Normal- resp. Minimal-Alkaloïdgehalts ist eine speciell bei dieser wichtigen Medicinaldroge sich immer mehr als nothwendig erweisende Forderung.

C. Hartwich[1]) hat sich der Aufgabe unterzogen, diejenigen Eigenschaften der *Wurzel von Richardsonia scabra* näher festzustellen, welche den sofortigen *Nachweis unter echter Ipecacuanha* ermöglichen. Die Stücke der Droge besitzen fast ausnahmslos die untersten Stücke des Stengels, welchem sich die in der Mitte angeschwollene Wurzel anschliesst. Die Länge beträgt 25 cm, die Dicke 1—4 mm. Die Farbe ist graubraun, die Oberfläche zart längsstreifig, in Abständen von einigen Millimetern querrissig. Auf dem Querschnitt nimmt das Holz die Hälfte ein. Die Aehnlichkeit mit echter Ipecacuanha ist gering; etwa vorkommende Einkerbungen der Rinde sind nur schwach vorhanden. Die Rinde zeigt denselben Bau wie die echte Droge, nur besitzt sie weniger Raphidenzellen. Die Stärkekörner zeigen im Gegensatz zu denen der officinellen Droge deutliche Schichtung und sind viel grösser. Die Körner der echten Ipecacuanha messen 12,5 $\mu$, die Einzelkörner der Richardsonia 22,5 $\mu$, die zusammengesetzten 42, 5 $\mu$. Der Holzkörper der Richardsonia enthält einreihige Markstrahlen und in den Holzstrahlen echte getüpfelte Gefässe und Fasern. Der untere Theil des Holzkörpers ist ausgezeichnet durch sehr reichlich vorkommende Oxalatdrusen. Stärke, Gefässe und Oxalatdrusen sind also die charakteristischen Elemente der Richardsonia und genügen wohl, diese Beimengung auch im Ipecacuanha-Pulver zu erkennen. Nach der Keller'schen Methode untersucht, lieferte die Droge 0,03 % Alkaloïd, das aber gelb gefärbt und daher nicht rein war. Jedenfalls ist also der Gehalt ein nur unbedeutender. Dieses Alkaloïd gab die Emetinreaction mit Salzsäure und Chlorkalk nicht, färbte sich aber wie Emetin mit Ammoniummolybdat und Schwefelsäure schön blau. Indessen ist dieser letzteren Reaction, obschon sie auch als Emetin-Reaction aufgeführt wird, ein Werth nicht beizulegen, da auch zahlreiche andere Alkaloïde sie geben.

Den *anatomischen Bau verschiedener Ipecacuanhasorten* hat H. F. Greenish[2]) beschrieben. Neuerdings auf dem Londoner Markt erschienene in Singapore cultivirte Ipecacuanha stimmt im Aussehen, in der Structur und in der Grösse der Amylumkörnchen völlig mit brasilianischer Ipecacuanha überein und ist praktisch von dieser nicht zu unterscheiden; doch enthält sie weit weniger Stengeltheile beigemengt. Das Gleiche gilt von Madras-

1) Schweiz. Wochenschr. für Chemie und Pharmacie 1895, 283.
2) Pharm. Journ. Transact. 1895, Febr. 16, 685.

Ipecacuanha, die sich auch durch ihr stark geringeltes Aussehen auszeichnet. Brasilianische Ipecacuanha, wie sie nach London kommt, enthält stets Stammtheile, und zwar sowohl Theile des liegenden als des aufrechten Stengels, in Menge. Anatomisch erscheinen für den aufrechten Stamm die Sklerenchymzellen des Pericyclus, die einen 1—3 Zellen tiefen Ring bilden, wogegen sie im liegenden Stengel sehr zurücktreten und bekanntlich in der Wurzel fehlen, charakteristisch. Phloëm und Bindegewebe sind im Stamm weniger entwickelt. Charakteristisch für den Stamm ist das ansehnliche Mark mit seinen meist kubischen, leicht verdickten, porösen Zellen, welche alle Ligninreactionen geben. Ausserdem finden sich im primären Xylem Spiralgefässe, die im secundären Holze nicht vorkommen. In Bezug auf die viel besprochene Carthagena-Ipecacuanha spricht sich Greenish dahin aus, dass die Structur der Wurzel und des Stammes mit der brasilianischen völlig identisch sei, und nur die Grösse der Stärkekörnchen abweicht. Nach einem im Museum der Pharmaceutical Society vorhandenen Exemplare von Guibourts Ipecacuanha annulata major ist Carthagena-Ipecacuanha mit dieser identisch. Die Grösse der isolirten Stärkekörnchen fand Greenish für brasilianische Ipecacuanha 0,0125—0,015, die der Carthagena 0,01—0,022 mm. Die Grösse wechselt oft in dem nämlichen Ballen; am grössten und am wenigsten zusammengesetzt sind sie meist in Wurzeln mit dicker Rinde, am kleinsten im Stamme. Der Ansicht von Hartwich, dass zwei verschiedene Arten von Carthagena Ipecacuanha im Handel vorkämen, kann sich Greenish nicht anschliessen. Die verschiedene Färbung (roth und braun) rührt theilweise von anhaftendem Boden her. Die zusammengesetzten Stärkekörnchen wechseln in Bezug auf die Zahl der einzelnen Körnchen in derselben Wurzel, auch kann der nämliche Stamm an verschiedenen Stellen Sklerenchymzellen enthalten, an anderen nicht.

Von Ranwez und O. Campion[1]) liegt eine genaue Studie über die von ihnen als *falsche cultivirte Ipecacuanha bezeichnete bekannte Verfälschung der Ipecacuanha* vor, auf welche 1888 zuerst Helbing die Aufmerksamkeit lenkte. Es handelt sich bekanntlich um ein monokotyledonisches Rhizom, das anfangs für dasjenige von Helonias dioica (Chamaelium luteum) gehalten wurde, jetzt aber nach dem Vorgange von Holmes auf eine Aroidee *(Cryptocoryne spiralis* oder *Lagenandra lancifolia)* bezogen wird. Für die Droge, in der nach Cripps ein Körper existirt, der Alkaloïdreactionen giebt, soll nach Waage eine eigenthümliche Farbenreaction maassgebend sein, indem auf dem Querschnitt intensiv rothe Puncte sich zeigen, wenn man ihn mit in Salzsäure gelöstem Vanillin befeuchtet. Die Unterscheidung der wahren und falschen Ipecacuanha ist nicht schwer; statt der Verdickungsringe der echten finden sich bei der falschen feine ringförmige Streifen als Spuren der Insertion von Blättern oder Blattstielen (neben punctförmigen

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, Oct. p. 298.

Narben der oft noch theilweise vorhandenen kleinen Wurzeln); die falsche Brechwurz ist dicker, von 4—10 mm Durchmesser, der Bruch ist eben, mitunter mehlig (nicht hornartig in der Rindenschicht und holzig im Centrum). Der Geschmack ist weit schärfer als bei der echten. Mikroskopisch sind für die falsche Sorte die Anwesenheit von braunen Harzzellen und von Spiralgefässen und das eigenthümliche Amylum charakteristisch. Das Stärkemehl bildet einfache Körner, an denen weder Hilum noch concentrische Schichten zu unterscheiden sind; sie sind unregelmässig, abgeplattet und weit grösser als die von Cephaëlis, so dass die grössten Körnchen der letzteren den kleinsten der falschen Ipecacuanha entsprechen.

In Bezug auf die *Verfälschung von gepulverter Ipecacuanha in Frankreich* zeigen Untersuchungen von Ranwez und Campion[1]), dass nicht der sechste Theil der Handelswaare echt ist, bezw. der Anforderung der französischen Pharmakopöe entspricht, wonach das letzte Viertel der Droge beim Pulverisiren beseitigt werden soll. Bei 24 Proben dieser Handelswaare war dies nicht berücksichtigt, so dass unverhältnissmässig viel Holzfasern sich fanden; in elf waren diverse Verunreinigungen vorhanden, darunter fünf Mal Carthagena Ipecacuanha, in neunzehn wurde ostindische falsche Ipecacuanha ermittelt. Das Vorhandensein derartiger Verfälschungen war vorauszusehen, da der Preis der gepulverten Ipecacuanha so niedrig ist, dass die oben erwähnte Forderung der Pharmakopöe, ein Viertel der Wurzel zu entfernen, unmöglich erfüllt sein kann.

H. G. Greenish[2]) hat eine grössere Anzahl *Proben gepulverter Ipecacuanha* einer mikroskopischen Untersuchung unterworfen um festzustellen, ob sie aus echter Ipecacuanha beständen, welche Handelsvarietät zu ihrer Herstellung benutzt worden sei, und wie sich das Verhältniss von Rinde und Holz in ihnen darstellt. Es ergab sich dabei, dass in keiner einzigen Probe fremde Stücke oder fremde Drogen enthalten waren. Die in vier Proben constatirte Gegenwart von zahlreichen Coniferen-Tracheiden deutet möglicherweise nur auf schlechtes Reinigen der Mühlen, nicht auf absichtliche Verfälschung hin. Zwölf Proben erwiesen sich als gepulverte Carthagena-Ipecacuanha, 20 als brasilianische, doch ist es nicht unmöglich, dass unter beiden Kategorien einzelne auch Mischungen von der in der British Pharmacopoeia nicht zulässigen Carthagena-Ipecacuanha und brasilianischen Brechwurzel waren. Unter allen Proben konnte nur eine als vollkommen gute brasilianische Ipecacuanhawurzel ohne Beimengung von Stengeltheilen erklärt werden. Viele Sorten enthielten entschieden zu viel Holz und leiten sich daher von schlechteren Qualitäten der Droge ab. In Bezug auf die Qualität classificirt Greenisch von den von ihm untersuchten Ipecacuanhapulvern 22 % als normal, 31 als mittel-

1) Annal. de Pharm. 1895, 114. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1312, 137.

gut, 10 als schlecht und 37 als von Carthagena-Ipecacuanha bereitet. Dass nur ein (oder zwei) Proben holzfreie Ipecacuanha enthielten, ist sehr zu bedauern, da die Grossdrogisten wie J. C. Umney, der noch neuerdings darauf hinweist, dass der Ipecacuanha des Handels jetzt oft 30—40 % Stengeltheile beigemengt sind, unter der Bezeichnung „gepulverte Ipecacuanha, allein aus der Wurzel“ oder „Pulver aus ausgesuchter Wurzel“ vollkommen gute Ipecacuanha gepulvert liefern.

In Verfolg ihrer früheren Veröffentlichungen stellten Paul und Cownley[1]) bezüglich der *Bestandtheile der Ipecacuanhawurzel* fest, dass salzsaures Emetin bei einem Ueberschuss von Säure sehr leicht aus seinen Lösungen krystallisirt, während es aus neutraler Lösung nur schwierig erhalten werden kann. Gleichwohl bildet sich auch in saurer Lösung nur das neutrale Salz der Formel $C_{15}H_{22}NO_2 . HCl + 3H_2O$ und nicht etwa ein saures Salz. Cephaëlin verhält sich ganz ähnlich und bildet in saurer Lösung leicht das krystallisirende salzsaure Cephaëlin $C_{14}H_{20}NO_2 . HCl + 3H_2O$. Gegenüber den Ausführungen von Kunz-Krause (s. Jahresber. 1894 524) halten Paul und Cownley ihre früheren Angaben bezüglich der Existenz von zwei Alkaloïden der Ipecacuanhawurzel, des Emetins und Cephaëlins, aufrecht und weisen nach, dass Kunz-Krause durch Ausziehen der Droge mit Petroläther ein Alkaloïdgemenge erhalten hat, das, neben ein wenig echtem Emetin, hauptsächlich aus Cephaëlin bestand. Demgemäss sind auch die weiteren Folgerungen Kunz-Krause's hinfällig. Bekanntlich hat neuerdings auch E. Merck die Angaben von Paul und Cownley bezüglich der Existenz zweier Alkaloïde in Ipecacuanha bestätigt gefunden[1]).

Paul und Cownley[2]) sprechen in einer weiteren Veröffentlichung die Ansicht aus, dass die *Ipecacuanhawurzel* mindestens zwei scharf charakterisirbare Alkaloïde besitzt, wahrscheinlich aber noch mehr. Das Emetin ist nicht krystallisirbar, liefert aber krystallisirbare, leicht lösliche Salze. Die Base löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Petroleumäther und gar nicht in kaustischen Alkalien. Cephaëlin dagegen ist krystallisirbar, weniger leicht in Aether als Emetin löslich, reichlich aber in Chloroform und Alkohol. In heissem Petroleumäther löst es sich leichter als Emetin und sehr leicht auch in Lösungen von kaustischen Alkalien. Die beiden Körper unterscheiden sich also ganz deutlich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften. Ausserdem schmilzt Emetin schon bei 68°, Cephaëlin dagegen erst bei 102° C., und die Elementaranalyse beider Stoffe ergab folgende Zusammensetzung:

1) Durch Pharm. Ztg. 1895, 146. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, Febr. 16, 690.

| | Emetin | Cephaëlin |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . . . | 72,01 % | 71,28 % |
| Wasserstoff . . . . . . | 8,86 „ | 8,69 „ |
| Sauerstoff . . . . . . . | 13,38 „ | 13,79 „ |
| Stickstoff . . . . . . . | 5,75 „ | 6,28 „ |
| | $C_{15}H_{22}NO_2$ = 248 | $C_{14}H_{20}NO_2$ = 234 |

Beide Basen verbinden sich mit je einem Molekül Salzsäure zu gut krystallisirbaren Salzen, welche sich um so leichter bilden, wenn man Salzsäure im Ueberschuss anwendet. Ebenso verhalten sich beide Basen dem Einflusse des Lichtes gegenüber ähnlich. Emetin sowohl als auch Cephaëlin, welche in reinem Zustande rein weiss sind, nehmen im Sonnenlichte sehr bald eine gelbe Farbe an. Auch die Lösungen derselben in Alkohol, Chloroform, Benzol oder Aether färben sich am Lichte sehr bald rothgelb. Die Salze der beiden Basen sind, sofern sie chemisch rein sind, beständiger und behalten ihre weisse Farbe lange Zeit auch bei directer Beleuchtung. — Neben Emetin und Cephaëlin haben Paul und Cownley noch ein drittes Alkaloïd (Name?) aus der Ipecacuanha isolirt. Dasselbe ist nur in sehr geringen Mengen in der Wurzel enthalten und unterscheidet sich von den beiden erstgenannten durch seine Schwerlöslichkeit in Aether. Es löst sich jedoch in alkalischen Flüssigkeiten und wird durch Ausschütteln eines Ammoniakextractes mit Aether (wobei Emetin und Cephaëlin in Lösung gehen) gewonnen. Aus dem zurückbleibenden Ammoniakextract isolirt man es durch Ausschütteln mit Chloroform. Es bildet schwach gelbe, durchsichtige Prismen, welche bei 138° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol und Chloroform lösen. Diese Lösungen werden im Lichte dunkel und scheiden eine dunkelbraune Substanz aus. Das Molekulargewicht dieses neuen Alkaloïds konnte bisher noch nicht bestimmt werden, scheint aber bedeutend höher zu sein als dasjenige von Emetin und Cephaëlin. Letztere beiden werden von Merck in Darmstadt bereits nach Paul's Vorschrift in den Handel gebracht. — Weiterhin haben Paul und Cownley die schon von Willigk beschriebene Ipecacuanhasäure studirt. Willigk hielt dieselbe für einen dem Tannin ähnlichen Körper und gab ihr die Formel $C_{14}H_{18}O_7$. Man erhält sie durch Fällung eines alkoholischen Extractes mittels Bleiessig, Auswaschen des Niederschlages mit starkem Alkohol, Zersetzen durch Schwefelsäure und Eindampfen des klaren alkoholischen Filtrates als rothbraune, amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse von bitterem Geschmack ohne brechenerregende Wirkung bei Dosen von 0,2—0,3 g. Nach dem Kochen mit Säure reducirt der Körper Fehling'sche Lösung. Auch diese Ipecacuanhasäure ist eine Substanz ohne constante Zusammensetzung. Beim Lösen in Alkohol bleiben 5 % als unlöslich zurück. Die Lösung giebt beim Vermischen mit trockenem Aether einen weissen, ungefähr 20 % der Masse entsprechenden Niederschlag, welcher sich am Lichte dunkel färbt und manche Aehnlichkeit

mit Saponin zeigt. Die abfiltrirte Alkoholätherlösung gab beim Verdunsten einen in Wasser löslichen Rückstand, dessen Lösung durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt wurde. Diese wässrige Lösung schäumte beim Schütteln nicht, reducirte aber nach dem Kochen ebenfalls Fehling'sche Lösung. — Emetin und Cephaëlin sind beide in der Ipecacuanha in Neugranada und in der von Brasilien enthalten. In ersterer fand man mehr Cephaëlin als in der brasilianischen Droge. Da die Wirkung der Droge der Anwesenheit besonders dieser beiden Alkaloïde zuzuschreiben ist, empfehlen Paul und Cownley, bei der Darstellung galenischer Präparate so zu verfahren, dass die Alkaloïde nicht in reiner, am Lichte leicht veränderlicher Form, sondern vielmehr in Form der beständigeren Salze darin enthalten sind. Sie schlagen zu diesem Zwecke die Darstellung eines Essigsäureextractes vor, welches zur Bereitung von Vinum und Tinctura Ipecacuanhae Verwendung finden soll. Am sichersten wird man natürlich sein, wenn nicht die Wurzel, sondern das reine Alkaloïd zur Anwendung kommt. Zur Bereitung eines haltbaren und auch wirksamen Vinum Ipecac. schlagen die Verfasser vor, 0,03 g Emetinchlorhydrat in 120,0 Sherry aufzulösen. Der Umstand, dass die brechenerregende Wirkung der Ipecacuanha der Verwendung derselben als Mittel gegen Dysenterie oft hinderlich ist, hat dazu geführt, eine von Emetin befreite Droge zur Anwendung zu bringen. Diese besonders in Indien angestellten Versuche haben gute Resultate ergeben und zeigen, dass die Wurzel ausser den bekannten Alkaloïden noch wirksame Stoffe enthalten muss, deren genaue Identificirung bisher nicht gelungen ist.

Zur *Prüfung der Ipecacuanha* lieferte R. A. Cripps [1]) einen Beitrag. Dem meist der Menge nach vorherrschenden Emetin schreibt man im Allgemeinen die brechenerregende Wirkung der Droge zu, doch ist das Cephaëlin mindestens nicht indifferent, und von der Wirkung des dritten Alkaloïdes weiss man noch nichts Bestimmtes. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch dieses entweder für sich allein oder in Gemeinschaft mit den anderen beiden den therapeutischen Werth der Wurzel zum Theil bedingt. Um nun wenigstens innerhalb gewisser Grenzen einen Anhalt für den Werth der Droge zu gewinnen, schlägt Cripps vor, den Gesammtgehalt der Wurzel an Alkaloïden zu normiren. Derselbe hat die verschiedenen Mengenverhältnisse der einzelnen Alkaloïde ganz besonders eingehend studirt und z. B. gefunden, dass das neu entdeckte dritte theils im Verhältniss 1 : 20, theils in dem von 1 : 5 zu den anderen beiden anzutreffen war. Er bestätigt ebenfalls die hervorragende Wirkung des Emetins, schliesst sich aber auch den Ansichten Paul's und Cownley's in Bezug auf den Werth des Cephaëlins an. Um zu einer sicheren Prüfungsmethode zu gelangen, hat Cripps die bisher angewendeten Arten zur Ex-

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1301, 1093; durch Pharm. Ztg. 1895, 405.

traction und Bestimmung der Alkaloïde verglichen. Er stellte die erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammen, welcher wir nur einige auf brasilianische Ipecacuanha sich beziehende Notizen entnehmen wollen. 10 Muster nach Flückiger's Methode geprüft ergaben durchschnittlich 1,66; 48 Muster nach Dragendorff's Methode geprüft 2,6; 5 Muster mit Platinchlorid gefällt geprüft 2,84 % Alkaloïde; 3 Muster durch Extraction mit angesäuertem Alkohol, Fällen mit essigsaurem Blei und Kalk in Lösung in Chloroform geprüft ergaben 2,26 % Alkaloïde; 7 Muster durch Extraction mittels ammoniakalischem Aether und Chloroform, Trennung durch Säure und Titration mittels Alkali geprüft ergaben 2,58 % Alkaloïde; 2 Muster durch Extraction erst mit kaltem, dann mit heissem ammonikalischen Chloroform, schliesslich wie das vorhergehende geprüft ergaben 2,01 % Alkaloïde. Der Gesammtalkaloïdgehalt schwankte demnach je nach der angewendeten Methode zwischen 1,66 und 2,84 %. Cripps hat sich nach Anstellung zahlreicher Controlversuche für folgende Methode (nach Lyons) entschieden: Erschöpfung der Droge durch Percolation oder Maceration, Extraction der Alkaloïde aus der gewonnenen Flüssigkeit erst durch Aether und dann durch Chloroform und Bestimmung derselben durch Wägung des Verdampfungsrückstandes. Was die etwaige Zulassung anderer Arten ausser der brasilianischen Ipecacuanha anbetrifft, so kann nach Cripps nur die Carthagena-Ipecacuanha in Frage kommen, da alle anderen zu arm an Alkaloïden sind. Auch die von verschiedenen Seiten empfohlene Anwendung der Stengel zugleich mit der Wurzel ist wegen des ungleichen Alkaloïdgehaltes derselben zu verwerfen. Nach dem vorher angegebenen Verfahren fanden Cripps u. A.: in 61 Proben von brasilianischer Wurzel durchschnittlich 2,24; in 1 Probe von brasilianischen Stengeln 1,70; in 5 Proben von Carthagenawurzel 1,81; in 2 Proben von ostindischer Wurzel 1,75 % Alkaloïde. Man erkennt aus diesen Zahlen deutlich die Ueberlegenheit der brasilianischen Droge und der Verfasser empfiehlt demzufolge die Beibehaltung derselben als einzige officinelle Sorte. Andererseits empfiehlt er die Aufnahme der von ihm als einfachste und beste ermittelten Prüfungsmethode in die Pharmakopöe und Normirung des Gesammtalkaloïdgehaltes des Ipecacuanha auf 2—2,5 %. Auch in Bezug auf Vinum Ipecacuanhae schlägt er vor, die Vorschrift in Zukunft so zu wählen, dass das Präparat genau 0,1 % Alkaloïde enthält.

Die Festsetzung eines Mindestgehaltes von 2 % würde allerdings eine Untermischung alkaloïdreicher Wurzel mit weniger reichen Stengeln zulassen. Jedoch dürfte eine solche in den meisten Fällen schon durch die makroskopische Untersuchung zu entdecken sein.

A. R. L. Dohme[1]) hat auch den *Alkaloidgehalt der Ipecacuanha* in verschiedenen Theilen der Droge bestimmt. Hiernach

1) Amer. Pharm. Association; Pharm. Rundschau 1895, XIII, No. 9, 203.

scheint der Theil der Pflanze, wo Wurzel und Stengel in einander verlaufen (Wiry root), der alkaloïdreichere zu sein. Es wurde darin nach Keller's Methode ein Mal 2,43, ein anderes Mal 2,13 Alkaloid constatirt, während in der dickeren Wurzel (Fancy root) 2,33 bezw. 2,0 und im Stengel 2,15 bezw. 1,77 % vorhanden waren.

Die von Keller (s. Jahresber. 1893, 171 u. f.) angegebene Methode zur *Bestimmung des Emetingehaltes in der Ipecacuanhawurzel* hat E. Dieterich[1]) nachgeprüft und dabei festzustellen gesucht, ob die Aetherkalkmethode auch in diesem Falle brauchbar ist. Nur insofern wurde von der Keller'schen Methode verbessernd abgewichen, als nicht in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen, sondern in einer Porcellanschale titrirt wurde, um den durch die Alkalität des Glases entstehenden Fehler zu vermeiden.

| Radix Ipecacuanhae | Helfenberger Aetherkalk-Methode % Emetin | Keller's Methode | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | entfettet | | nicht entfettet | |
| | | gewogen % Emetin | titrirt % Emetin | gewogen % Emetin | titrirt % Emetin |
| Carthagena | 2,03—2,26 | 2,44—2,76 | 2,08—2,50 | 2,60—3,05 | 2,28—2,65 |
| Ceara | 0,406 | 0,60—0,61 | 0,13—0,14 | 0,80—1,35 | 0,116—0,406 |
| Ostindische | — | 0,212 | 0,0317 | 0,55 | 0,0317 |
| Rio | — | 1,90—2,70 | 1,65—2,25 | 2,11—2,95 | 1,52—2,44 |

Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen zeigen die Unterschiede des Emetingehalts in den verschiedenen Handelssorten der Wurzel, ferner, dass die Aetherkalkmethode bei Radix Ipecacuanhae zu niedrige Werthe giebt. Weiter geht aus den Zahlen der Tabelle hervor, dass man nach der Keller'schen Methode durch Wägen, selbst wenn man das Pulver vorher entfettet, immer zu hohe Zahlen erhält. Im Uebrigen ist der in der entfetteten Wurzel durch Titration gefundene Procentgehalt an Emetin im Allgemeinen ein wenig niedriger, als der in der nicht entfetteten. Alles in Allem kann Dieterich die Keller'sche Methode nur empfehlen; da nach seinen Erfahrungen der geringe Fettgehalt beim Titriren nicht stört, so hält er ein Entfetten des Pulvers nur dann für nothwendig, wenn man aus irgend welchen Verdachtsgründen (Zusatz fremder Alkaloïde etc.) neben der maassanalytischen Bestimmung auch die gewichtsanalytische ausführen will. Was den Emetingehalt der verschiedenen Ipecacuanhasorten anbetrifft, so schwankt derselbe ganz bedeutend, jedenfalls dürfte aber die Forderung eines Gehalts von mindestens 2 % nicht zu hoch gegriffen sein.

A. R. L. Dohme[2]) hat gefunden, dass die Keller'sche Me-

---

1) Pharm. Centralh. 1895, 165. 2) Pharm. Rundsch. New-York 1895, 212.

thode zur *Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Ipecacuanha* am empfehlenswerthesten ist.

**Rutaceae.**

*Barosma.* Das *Vorkommen von Hesperidin in Folia Bucco und seine Krystallformen;* von P. Zenetti[1]). Das Glykosid Hesperidin findet sich nicht nur, wie bekannt, in den Pomeranzenfrüchten, sondern auch in Form farnblattähnlicher Krystalle in den Buccoblättern, von Diosma betulina und D. crenata stammend.

*Cusparia trifoliata.* Eine neue *Verfälschung der Angosturarinde* beschrieb John Barclay[2]). Die Unterschiebung kam zwei Mal vor und bestand das eine Mal in der Rinde von Esenbeckia febrifuga, welche Maisch zuerst beschrieb, die andere Rinde stimmte jedoch im Aussehen und anatomischen Bau mit der in Holmes Besitz befindlichen Esenbeckiarinde nicht überein. Da noch keine chemische Analyse vorgenommen worden ist, fehlen weitere Anhaltspuncte über die Zugehörigkeit der Droge. Ihre Herkunft hat sich von London aus nur bis Leipzig verfolgen lassen können.

*Empleurum.* Von J. C. Umney[3]) liegen Untersuchungen über die Frage vor, ob die *Blätter von Empleurum serrulatum oder eine Mischung dieser Blätter mit denen von Barosma serratifolia statt der Blätter von Barosma betulina als Buccoblätter verkauft und gebraucht werden dürfen.* Da die Wirksamkeit wesentlich auf dem ätherischen Oele beruht, ist dessen Menge und Beschaffenheit entscheidend. Nun liefert Barosma betulina nach Umney 1,4, nach Schimmel sogar bis zu 2 % eines ätherischen Oeles, das in niederer Temperatur 30 % eines Stearoptens ausscheidet, das bei 82 ° schmilzt und in seinen Eigenschaften mit Diosphenol übereinstimmt und nach dessen Ausscheidung der flüssige Theil des Oeles ein spec. Gew. von 0,9579 besitzt. Empleurum serrulatum giebt nur 0,64 % eines ätherischen Oeles von 0,9464 spec. Gewicht, das kein Stearopten beim Abkühlen abscheidet. Barosma serratifolia enthält 0,8 % ebenfalls stearoptenfreien ätherischen Oeles von 0,9615 spec. Gew. Die von Wayne im Buchuöl gefundene Salicylsäure ist in keinem der drei Oele vorhanden. Man wird hiernach zweifelsohne an Barosma betulina festhalten und die beiden anderen Arten verwerfen müssen. Die Unterschiede der genannten Arten wie auch von Ruta graveolens, soweit die ätherischen Oele in Betracht kommen, sind in folgender Zusammenstellung ersichtlich gemacht:

1) Arch. d. Pharm. 1895, 104. 2) Durch Pharm. Ztg. 1895, 227.
3) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1290, 796.

| | Empleurum serrulatum | Ruta graveolens | Barosma betulina | Barosma serratifolia |
|---|---|---|---|---|
| Gehalt an äth. Oel | 0,64 % | 0,17 % | 1,4 % | 0,8 % |
| Spec. Gew. desselben | 0,9464 | 0,8384 | 0,9579 (nur der fl. Theil) | 0,9615 |
| Verhalten bei niedriger Temperatur | Keine Trennung enth. Stearopten | wird fest | wird fest | wird nicht fest |
| Löslichkeit in Alkohol von 80 Vol. % | Gleiche Vol. | Gleiche Vol. | weniger als gleiche Vol. | Gleiche Vol. |
| Siedepunct | 200—220° C. | 200—240° C. | 205—210° C. nur der fl. Theil | 200—220° C. |
| Einwirkung von $Fe_2Cl_6$ | Keine Reaction | Keine Reaction | Phenolreaction | Keine Reaction |

Gegenüber Barosma betulina zeigte E. serrulatum folgendes Verhalten:

| | Barosma betulina % | Empleurum serrulatum % | |
|---|---|---|---|
| Verlust bei 100° C. | 13,42 | 10,4 | |
| Mit Wasser ausziehbare Substanzen | 36,2 | 43,4 | |
| Aeth. Oel | 1,4 | 0,6 | |
| Petroleumäther-Extract | 5,8 | 3,9 | |
| Aetherextract | 2,1 | 2,55 | |
| Alkohol. Extract | 6,91 | 4,63 | |

In Bezug auf Empleurum serrulatum Ait. sei noch bemerkt, dass die Blätter noch länger als diejenigen von Barosma serratifolia sind und mit einer Spitze endigen, an der kein Oelgang zu sehen ist; sie schmecken bitter und riechen anders als echte Buccoblätter. Man erkennt die Beimischung zu schmalblättrigen Barosmaarten sehr leicht an den fast immer beigemengten Früchten, die aus einer einzigen zusammengedrückten, länglichen, in ein flaches, schwertförmiges Horn endigenden Karpelle bestehen, wogegen die Barosmafrüchte fünf mit drüsigen Puncten bedeckte Karpellen haben. In den Blättern von Empleurum serrulatum sind auch, wie Holmes früher zeigte, die Seitennerven weit stärker entwickelt, länger und derber. Schleim enthalten die Blätter von Empleurum serrulatum mehr, Fett weniger als die Blätter von Barosma betulina.

*Pilocarpus pennatifolius.* Ueber *minderwerthige Folia Jaborandi* berichtete Petit[1]). Es sind ihm Sendungen der Droge

1) Pharm. Ztg. 1895.

zugekommen, welche entweder sehr wenig oder auch gar kein Pilocarpin enthielten, wohl aber 0,3 % eines anderen, bisher nicht bekannten Alkaloïdes, so dass Petit der Meinung ist, dass die Jaborandiblätter mit anderen, ähnlichen Blättern wissentlich oder unwissentlich gemischt in den Handel kommen. Von welcher Pflanze die falschen Blätter stammen, ist bisher noch nicht festgestellt worden.

Den *Alkaloïdgehalt der Jaborandi-Blättchen und Blattstiele* hat M. Conroy [1]) bestimmt. Die käufliche Droge besteht aus einer Mischung von Blättern und Stielen, so dass die Werthbestimmung beider in Bezug auf den Alkaloïdgehalt wünschenswerth ist. Verf. percolirte das Pulver der Untersuchungsproben, welche nur einem Ballen entnommen wurden, mit 5 % Gehalt an Salzsäure. Die Percolate wurden abgedampft und schliesslich bei 212° F. getrocknet. Die Blättchen ergaben 22,35 %, die Stiele 20,3 %. Die Extracte (in Mengen, welche je 100 Th. Blättchen und Stielen entsprachen) wurden in 1/2 Unze Wasser gelöst und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wurde dann mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und das Alaloïd dann mit Chloroform ausgezogen etc. Die Blätter enthielten 0,76 %; die Stiele 0,37 % Alkaloïd. Der Alkaloïdwerth der Stiele ist also nur die Hälfte desjenigen der Blätter.

Ueber den *Alkaloïd-Gehalt der Jaborandi-Blätter* berichtet auch A. R. L. Dohme [2]). Pilocarpus pennatifolius Lem. wird allgemein für identisch mit P. paucifolius St. Hil. und P. officinalis Poehl gehalten. In neuerer Zeit ist eine Varietät Jaborandi-Blätter auf dem Markt erschienen, die sogenannte *P. microphyllus*, welche aus kleinen, jungen Blättern bestehen und dieselbe Form wie diejenigen der P. pennatifolius, aber nur ungefähr ein Drittel der Grösse der letzteren haben. Ausser dem ätherischen Oel enthält Jaborandi folgende Alkaloïde: Pilocarpin kryst. löslich in Wasser $C_{11}H_{16}N_2O_2$; Pilocarpidin, nicht lösl. in Wasser $C_{10}H_{14}N_2O_2$; Jaborin amorph, unlöslich in Wasser $C_{22}H_{32}N_4O_4$. Soweit bekannt besitzen alle diese Alkaloïde eine ähnliche physiologische Wirkung; das Pilocarpin ist aber das wirksamste. Um die relative Menge der Alkaloïde zu bestimmen, wurden verschiedene Proben sowohl von P. pennatifolius als von P. microphyllus, nach der Methode von Keller (s. Jahresber. 1895) untersucht, wobei sich die folgenden Resultate ergaben:

| | | gekauft | Gesammt-Alkaloïd |
|---|---|---|---|
| P. pennatifolius | I | 1893 | 0,33 % |
| „ „ | II | 1894 | 0,18 „ |
| „ „ | III | 1895 | 0,19 „ |
| „ microphyllus | I | 1894 | 0,16 „ |
| „ „ | II | 1895 | 0,19 „ |

Hieraus dürfte man den Schluss ziehen, dass die Blätter von

1) Pharm. Transact. 1895, No. 1297, 981. 2) Amer. Pharm. Association; Pharm. Rundschau 1895, XIII, No. 9, 202.

P. pennatifolius früher mehr Alkaloïd enthielten als diejenigen, welche jetzt im Markte vorkommen, und dass die P. microphyllus, welche nur in den letzten Jahren auf den Markt getreten ist, ebenso viel Alkaloïd enthält als die P. pennatifolius des jetzigen Handels, aber dass beide Sorten weniger Alkaloïd aufweisen als die früher zu erhaltenden Jaborandiblätter, was auf eine allgemeine Verschlechterung der Droge hinweist. Da Poehl vor einigen Jahren nicht weniger als 1,97 % Alkaloïd aus behaarten Jaborandiblättern erhielt, während Budee und Miller aus den kahlen, grossen Blättern, die man gewöhnlich bei uns trifft, nur 0,19 % Alkaloïd gewinnen konnten, so meint der Verf., dass so lange die behaarte Sorte Jaborandiblätter im Markte fehlt, wenig Aussicht auf eine Preisminderung des Pilocarpins sei.

Marten Elfstrand[1]) hat drei in brasilianischen Apotheken eingekaufte Sorten von *Jaborandiblättern*, wovon zwei aus St. Maria in Rio grande do Sul stammen, untersucht. Die eine dieser Sorten stimmt makroskopisch und mikroskopisch mit den Blättern einer Pilocarpusart überein, die Malme von Paraguay mitbrachte. Diese steht *Pilocarpus Selloanus* Engler ausserordentlich nahe, hat aber kürzere Blüthenstiele (10 mm lang oder dreimal so lang wie die Blüthenknospen, bei P. Selloanus sechsmal so lang) und mehrpaarige Blätter (2—4 paarig, bei P. Selloanus 1—3 paarig), so dass sie mindestens als besondere Varietät aufzufassen ist. Von P. pinnatifolius unterscheidet sie sich bestimmt sowohl morphologisch als anatomisch, z. B. durch glatte Blätter (bei P. pinnatifolius unterwärts behaart), weit grössere Blumen und fast doppelt so lange Blüthenstiele, dann durch schmale Palissadenzellen, stärker entwickeltes Leptom und sparsamere Oxalatdrusen im Mesophyll u. a. m. Charakteristisch für diese Sorte sind die äusserst zahlreichen Drüsen auf beiden Seiten der ganz glatten Blätter. Diese sind in das Mesophyll des Blattes eingesenkt; die Epidermis ist in einem geringen Umkreise eingebuchtet, so dass eine kleine, relativ tiefe Grube entsteht, die zum grössten Theile mit einer breit ovalen, mitunter fast glockenförmigen Drüse von gelbrother oder gelbbrauner Farbe ausgefüllt wird. Durch Behandeln mit Chloralhydratlösung, wodurch das Secret theilweise aufgelöst wird, treten äusserst dünne Scheidewände hervor, welche die Drüse in viele regelmässige Zellen theilen, die nicht wie bei Mentha piperita in einer Ebene liegen, sondern über einander geschichtet sind. An der Basis der Drüsen geht die äusserste Schicht auf diese über und bildet eine äusserst dünne Decke über die ganze Drüse. Auf der Aussenseite der Drüse findet sich eine Menge harzartiges Secret, das wie der Inhalt der Drüsen mit Osmiumsäure sich bräunlich färbt. Dieser Jaborandisorte eigenthümlich ist auch die Blaufärbung, die der Inhalt eines Theiles der Mesophyllzellen, insbesondere in den Sclerenchymzellen, die an die Palissadenschicht stossen, bei Behandlung mit wässeriger

1) Upsala Läkareförenings Förh. Bd. 30, 558.

Chloralhydratlösung annimmt. Mit dieser Droge stimmt die in Schweden gebräuchliche Handelswaare. Völlig verschieden sind die beiden anderen brasilianischen Pilocarpusblätter. Eine in Rio Janeiro eingekaufte zeichnet sich anatomisch durch kürzere, nicht so schmale Palissadenzellen, weit schwächer ausgebildetes äusseres Leptom und Fehlen des inneren Leptoms in dem Gefässbündel des Mittelnerven, sowie durch bedeutend grössere Epidermiszellen mit reichlichem braungelben Inhalt und dickeren Seitenwänden und durch zahlreichere Krystalldrüsen in Mesophyll aus und zeigt mikrochemisch nicht die erwähnte Chloralreaction der Mesophyllzellen. Die morphologischen Charaktere (elliptisch längliche Form, mehr lederartige Beschaffenheit, grünbräunliche Farbe, der weniger eingerollte Rand, die gröberen, auf der oberen Seite mehr erhöhten Blattnerven und die ausserordentlich deutlichen Anastomosen der secundären Blattnervenzweige) deuten mit Bestimmtheit auf die von Holmes als *Pilocarpus Jaborandi* neuerdings unterschiedene Jaborandiart. — Von der zweiten Jaborandiprobe aus Sta. Maria liess sich der Ursprung nicht ermitteln. Sie hat kleinere Oelräume und reichlichere Sclerenchymfasern um das Gefässbündel des Mittelnerven. Die sehr kleinen Blätter sind den jungen Blättern von P. pinnatifolius ähnlich, aber nicht deutlich punctirt und ohne jede Behaarung; von den reichlicheren Sclerenchymzellen des Mittelnervengefässbündels abgesehen, unterscheidet sich ihre Structur auch durch kleinere Oelräume und grösseren Reichthum an harzartigem Inhalt der Mesophyllzellen. Die Farbe der Droge ist grün, mit einem Stich ins Gelbbraune. Die Droge enthielt übrigens beigemengte Smilaxblätter.

Elfstrand[1]) hat auch den *Sitz der Alkaloïde in der Droge von P. Selloanus* mikrochemisch bestimmt; sie fehlen in der Epidermis, lassen sich dagegen sehr deutlich in allen Mesophyllzellen, am stärksten in der Palissadenschicht nachweisen und finden sich sowohl in den Chlorophyllkörnern, als in dem diese umgebenden Protoplasma. Der Inhalt der grossen Oelbehälter des Mesophylls lässt Alkaloïde nicht nachweisen. Jedenfalls dürfte zum mikrochemischen Nachweise der Alkaloïde sich die ursprüngliche Pernambuco-Jaborandi von Pilocarpus pinnatifolius weit besser eignen, als die jetzt im Handel vorhandenen Sorten. Dass eine Verschlechterung der Jaborandi stattgefunden hat, und keineswegs blos dadurch, dass kleinblättrige Droge in den Handel gekommen ist, beweisen die neuesten Versuche von Dohme über den Gehalt der Alkaloïde der Handelsjaborandi der letzten drei Jahre. Die hierbei erhaltenen Zahlen weichen sehr erheblich von den Ermittlungen von Poehl ab, harmoniren aber ganz mit den für glatte Jaborandi von Budee und Miller gefundenen 0,19 %. Die grosse Bedeutung, welche gegenwärtig die Pilocarpusblätter be sitzen, wird übrigens sehr herabgedrückt werden, wenn sich die neuerdings von Van de Moer gemachten Angaben über die Be-

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, Sept. 7.

ziehungen von Pilocarpin und Cytisin bestätigen. Darnach lässt sich Cytisin dadurch erhalten, dass man eine Lösung von chlorwasserstoffsaurem Pilocarpin einfach 6 Stunden lang den Sonnenstrahlen aussetzt, und ist Aussicht vorhanden, auch Pilocarpin aus Cytisin darzustellen. Gelingt dies in einfacher, nicht kostspieliger Weise, so würde sich in den Goldregenschoten ein wohlfeiles Material für Pilocarpindarstellung ergeben.

Eine sehr instructive kritische Zusammenstellung des bisher über *Jaborandiblätter* Bekannten giebt E. M. Holmes[1]. Es geht daraus hervor, dass gegenwärtig 18 Arten Pilocarpus bekannt sind, unter denen 8 Arten gefiederte Blätter besitzen, von denen sämmtliche brasilianische Arten gewisse im Handel vorkommende Jaborandisorten geliefert haben, während zwei Arten mit einjährigen Blättern (P. Goudotianus Tal. aus Neu-Granada und P. heterophyllus Griseb. aus Cuba) und die zehn Arten mit nicht gefiederten Blättern, von denen sechs Brasilien angehören, für die Jaborandi bisher ohne Interesse sind. Erst in der allerneuesten Zeit ist unter dem Namen Aracati Jaborandi das den Blättern von Laurus nobilis in Grösse und Gestalt sehr ähnliche, oben bräunlich grüne, glatte und kaum Nerven zeigende, unten heller grüne und mit sichtbaren, aber sehr dünnen Nerven versehene, papierartige, rein lanzettliche Blatt mit kurzem gedrehten Blattstiele einer Pilocarpusart mit einfachen Blättern im Handel erschienen. Möglicherweise handelt es sich um die Blätter von P. spicatus A. St. Hilaire, doch sind die Blätter fester, kleiner, die oberen Nerven weniger prominent, und die Fruchtstiele länger, als bei der genannten, in San Paulo einheimischen Art mit fast sitzenden Blüthen. Diese neueste Art Jaborandi kommt im englischen Handel mit den Blättern von Pilocarpus microphyllus, welche die sogenannte kleine oder Maranham Jaborandi bilden, und mit denen der von P. trachylophus abgeleiteten Ceará Jaborandi gemischt vor, sind aber für den Gebrauch ebenso verwerflich, wie letztere, die beide geringe Mengen eines ebenfalls vom Pilocarpin verschiedenen Alkaloïds enthalten. Dagegen enthalten die Blätter von P. microphyllus allerdings Pilocarpin, das nach Conroy sogar in gleichen Mengen wie in echter Pernambuco Jaborandi, nach neueren aber nur in der in Paraguay Jaborandi zu constatirenden, 3—5 Mal niedrigeren Menge vorhanden sein soll.

## Samydaceae.

In den von Lindmann in Matto Grosso (Brasilien) eingesammelten beblätterten Zweigen, *Cha de Frade* hat M. Elfstrand[2] Theile von *Casuaria Lingua Chamb.* nachgewiesen. Die eirundlanzettlichen, kurzgestielten Blätter, in denen mikrochemisch ätherisches Oel und etwas harzähnliche Substanz constatirt wurde, dienen zur Darstellung eines bei Fieber benutzten Aufgusses.

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, Dec. 21 u. 28, S. 520. 541.
2) Upsala Läkareför. Förh. Bd. 30, 558.

Die Pflanze hat kleine, bräunliche, blumenblattlose, zu mehreren in den Blattwinkeln sitzende Blüthen und dreiklappige, einfächerige Samenkapseln.

### Santalaceae.

Ueber *Santelholz und Santelöl* brachte P. L. Simmonds[1]) einige Handelsmittheilungen. Obgleich der Bedarf an Santelholz in Europa ein ziemlich grosser ist, wird doch die grösste Menge aus den Productionsländern nach China gesandt, wo es zu Bauzwecken Verwendung findet. Im südlichen Indien wächst der Santel-Baum in den trockenen Theilen von Mysore, Coimbatare und Salem und geht südlich bis Madura und nördlich bis Kolhapur, wo er meist in einer Höhe von 2000—3000 Fuss vorkommt. In Mysore ist Handel mit Santelholz Monopol der Indischen Regierung. In Westaustralien wird das Santelholz von *Santalum cygnorum,* welche ein Verbreitungsgebiet von der grossen australischen Bai bis zur Haifischbai besitzt, gewonnen. Um das Ausrotten der Bäume zu verhindern, ist von der Regierung ein bestimmtes Gebiet bezeichnet worden, innerhalb dessen die Bäume nicht gefällt werden dürfen. Auch Santelöl wird von Westaustralien ausgeführt und geht hauptsächlich nach England. *Santalum preissianum Miguel* aus Südaustralien ist sehr reich an Oel, welches in China sehr geschätzt wird. Das geraspelte Holz hat einen eigenthümlichen Rosengeruch. Ein braunrothes Holz von Madagaskar liefert ein sogenanntes Santelholzöl, welches aber wie das Westaustralische keine praktische Bedeutung hat. Die hauptsächlichsten Unterscheidungsmerkmale der drei bekanntesten Oele sind folgende:

| | | Spec. Gew. | Polaris. |
|---|---|---|---|
| Ostindisches | Oel | 0,978 | — 17° 20′ |
| Madagaskar | „ | 0,976 | — 18° 40′ |
| Westaustralisches | „ | 0,953 | + 5° 20′ |
| Englisches | „ | 0,971 | — |

Santelholz liefern ferner: *Santalum freycinetianum Gaudichaud* auf Hawai. Das Holz ist besonders wohlriechend. *S. yasi* Seemann auf den Fijiinseln. *S. austro-caledonicum* Viellard liefert ein Holz von starkem Wohlgeruch. Auch in Polynesien werden einige Species angetroffen. Santelholz spielt eine Rolle bei einigen Gebräuchen der Hindus, auch zur Verfälschung des Rosenöles wird es während der Destillation benutzt.

### Sapindaceae.

*Sapindus Saponaria.* Die bei den Indianern als Seife benutzte Frucht dieser in Brasilien, Matto Grosso und Argentinien vorkommenden Pflanze ist eine Art Spaltfrucht mit steinfruchtartigen Theilfrüchten, von denen nur zwei, mitunter auch

1) Pharm. Journ. and Transact. 1895, No. 1318, Suppl. VII.

nur eine zur Entwicklung gelangt. In der gesammelten Droge sind die kugeligen galläpfelgrossen, orangegelben, bei weniger guter Conservirung und nicht völliger Reife gelbbraunen bis dunkelrothbraunen, aussen runzligen oder reticulirten Theilfrüchte getrennt und die innere, knochenharte Schicht hat sich von der äusseren fleischartigen, süsslich und hernach scharf schmeckenden mit Wasser schäumenden Schicht abgelöst. Jede Theilfrucht besteht aus einem fast kugelrunden, von einer dünnen häutigen Samenschale umschlossenen Embryo; Albumen fehlt. In der millimeterdicken, fleischigen Schicht der Fruchtwand lassen sich wie M. Elfstrand[1]) mittheilt, mikroskopisch vier verschiedene Schichten unterscheiden. Nach Aussen kommt zuerst eine kleine, dickwandige, tangential gestreckte, Gerbsäure enthaltende Schicht, dann eine den grössten Theil der Fruchtwand ausmachende Schicht, die hauptsächlich aus grossen, runden, lysogenen Secreträumen besteht, die eine Menge stark lichtbrechender Körner oder Tropfen enthalten, welche mit conc. Schwefelsäure Saponinreaction geben. Zwischen den grossen Secreträumen finden sich einzelne grosse, dünnwandige Zellen mit gleichem Inhalte. Innerhalb dieser Schicht, der eigentlichen Saponinschicht, folgt eine dritte, aus ziemlich grossen, unregelmässigen, tangential gestreckten Zellen mit dicken, porösen Wandungen, die ebenfalls, jedoch nicht so reichlich Saponin enthalten, und an diese schliesst sich zu innerst eine dünne Schicht, von Sclerenchym und einigen Kalkoxalatzellen gebildet. Der fast schwarze knochenharte innere Theil der Fruchtwand giebt keine deutliche Saponinreaction.

### Scrophulariaceae.

*Scrophularia nodosa* L. Neuerdings hat sich F. Koch[2]) auf Veranlassung von H. Brunner mit der *Chemie der Scrophularia nodosa* befasst und geben wir nachstehend das Resultat seiner Untersuchungen wieder. Das ätherische Extract enthält: Lecithin, freie Zimmtsäure und Buttersäure. Das alkoholische Extract enthält: Kaffeegerbsäure, eine unkrystallinische Zuckerart (höchst wahrscheinlich Dextrose) und ein Harz, aus dem sich Zimmtsäure abspalten lässt. Ferner fand Koch, dass das Walzsche Scrophularin nicht existirt, dass dessen Scrophularosmin Palmitinsäure ist und dass das von Walz durch Bleifällung aus der Scrophularia aquatica isolirte Scrophularacrin wahrscheinlich Zimmtsäure ist.

Ueber die *Giftigkeit von Scrophularia nodosa L.* macht J. van de Moer[3]) eine vorläufige Mittheilung. Die wässrigen und alkoholischen Extracte des Krautes und der Samen sind giftig. Bei subcutaner Injection der wässrigen Lösung des alkoholischen Extractes entstanden bei Fröschen bald Lähmungserscheinungen, indem vorher immer eine kurze Erregungsperiode eintrat. Oefter

1) Upsala Läkareför. Förh. Bd. 30, 558. 2) Archiv der Pharmacie 1895, 77 u. 240. 3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chem. en Tox. Sept. 1895.

wurde Erbrechen wahrgenommen. Aus dem gereinigten alkoholischen Extract hat Verf. ein gelbes, amorphes, giftiges Pulver abgeschieden. Die Eigenschaften erinnern stark an die der Digitalisgifte.

### Simarubaceae.

Die in Madras als Febrifugum und stärkendes Mittel, auch bei Dyspepsie, Bronchialkatarrh und Asthma viel gebrauchte *Rinde von Ailanthus excelsa* hat D. Hooper[1]) einer neuen chemischen Untersuchung unterzogen, wonach darin ein indifferenter Bitterstoff vorhanden ist, der sich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, etwas besser in Chloroform löst und mit Schwefelsäure eine purpurrothe Färbung giebt. Die Lösungen fluoresciren und geben mit Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Tannin Niederschläge, wodurch sie sich dem Cedrin aus den Cedronnüssen und den Bitterstoffen aus Picrasma quassioides und Picrasma ailanthoides und Samadera indica nähern. Die Rinde enthält ausserdem Fett, Harz und eine Traubenzucker reducirende Substanz. Sie bildet glatte, etwa 6 Zoll lange, 3—4 Zoll breite und $^1/_2$ Zoll dicke, hellbräunliche Stücke von körnigem Gefüge, aussen durch zahlreiche rauhe Erhabenheiten uneben, innen gelblich weiss, faserig. Im Wasser schwillt sie an und wird an der Oberfläche klebrig. Sie enthält eine grosse Menge in Gruppen zusammenstehender Steinzellen und viele Konglomerate von Raphiden und liefert 7,4 % Asche. In den Markstrahlen ist Stärke vorhanden; Tannin konnte nicht nachgewiesen werden. Die Simarubeengattung Ailanthus hat in Indien drei Repräsentanten. Einer davon, *Ailanthus glandulosa,* ist vermuthlich aus China eingeführt, wo die Blätter zum Futter für Seidenraupen dienen; eine zweite, *Ailanthus malabarica D. C.,* ist der Perumarum von Südindien, der ein als Muttipal bezeichnetes wohlriechendes, wie Terpentin verwendetes Harz liefert. Auch diese beiden Arten haben sehr bittere Rinden. Ailanthus excelsa ist ein die Höhe von 80 Fuss erreichender Baum, der in Vorder- und Hinterindien, auch auf Ceylon vorkommt.

### Solanaceae.

Ph. Molle[2]) gelang es, mit Hülfe mikrochemischer Reactionen in verschiedenen, bisher noch nicht untersuchten *Solaneen Alkaloide nachzuweisen.* So bei Nicandra physaloides, Physalis Alkekengi, Petunia violacea, Salpiglossis sinuata und Brunfelsia americana. Bezüglich der Verbreitung der Alkaloide in den verschiedenen Geweben, auch bei den bereits untersuchten Arten ergab sich, dass die oberirdischen Vegetationspunkte der betreffenden Solaneen alkaloidhaltig sind. Die Menge der Alkaloide nimmt in den älteren Theilen bis zu einer gewissen Grenze zu. In den ausgewachsenen Stengeln sind die Alkaloide meist auf die Epidermis

1) Pharm. Journ. Transact 1895, Nr. 1322, 345. 2) Chem. Ztg 1895, Rep. 106.

und die, die Gefässbündel auf der Aussen- und Innenseite umgebenden Schichten beschränkt. Innerhalb des Blattes sind die Alkaloide auf die Epidermis und die Umgebung der Siebröhren localisirt. In den älteren Wurzeln sind namentlich das Rindenparenchym und die jungen Periderm-Elemente der Sitz der Alkaloide, während sie innerhalb der Blüthen namentlich in den Samenknospen und in den Carpellen angehäuft werden. Sie verschwinden hier aber mit der Reife meist vollständig oder partiell. Im reifen Samen ist der Embryo und das Endosperm stets frei von Alkaloiden, während die Samenschale bei einigen Arten alkaloidhaltig ist.

*Brunfelsia Hopeana Benth.* Eine *chemische und pharmakologische Untersuchung der Manaca-Wurzel* hat Brandl[1]) angestellt. Die Stammpflanze ist im ganzen äquatorialen Amerika verbreitet, besonders in Brasilien, wo Wurzel, Blätter und Stengel als Antisyphiliticum sowie als Mittel gegen Skrophulose und Rheumatismus verwendet werden. In neuerer Zeit wurde die Wurzel wiederholt auch in Europa zur therapeutischen Anwendung empfohlen und wurde wegen ihrer antisyphilitischen Wirkung als Mercurius vegetabilis bezeichnet. Brunfelsia Hopeana Benth. (Franciscea uniflora Pohl) ist ein 3 bis 4 m hoher sehr verzweigter Strauch, der durch die einzelstehenden Blüthen gekennzeichnet ist. Die Droge besteht aus kräftigen Hauptwurzeln mit wenigen feinen Seitenwurzeln. Sie bildet 1—3 cm dicke cylindrische Stücke mit dünner glatter schwarzbrauner Rinde und röthlich gelbem harten Holz, welches das enge rundliche Mark abschliesst. Sie ist geruch- und geschmacklos. Das Mark besteht aus dünnwandigen Zellen, enthält aber ausserdem zahlreiche dickwandige getüpfelte Steinzellen. Das Mark wird von dem inneren Phloëmring umschlossen, welcher Sklerenchymzellen enthält. Das Holz wird von einreihigen Markstrahlen durchsetzt. Der äussere Weichbast ist nur wenig ausgebildet; er enthält ebenso wie die primäre Rinde, reichlich Steinzellengruppen; Mark, Markstrahlen und primäre Rinde enthalten reichlich zusammengesetzte, aus 3—4 Theilkörnern bestehende Stärkemehlkörner. Krystalle wurden nicht gefunden. — Die chem. Untersuchung der Wurzel ergab das Vorhandensein des Manacins, welches ein gelbbraunes, hygroskopisches Pulver darstellt, bei 125° zu einer braunen Masse schmilzt und sich bei 150° unter Schwärzung der Masse zersetzt. Die Analyse ergab die Formel $C_{22}H_{33}N_2O_{10}$. Aus dem Rückstande nach Abscheidung des Manacins durch Alkohol wurde durch Behandeln mit kochendem absoluten Alkohol und weitere Reinigung eine zweite Substanz, das Manaceïn erhalten. Dieses entspricht der Formel $C_{15}H_{25}N_2O_9$ und bildet amorphe weisse, stark lichtbrechende kugelige Gebilde, in Wasser leicht löslich, in Aether, Chloroform, Benzol unlöslich. Das Manacin wird durch Wasser und erhöhte Temperatur in Manaceïn und geringe Mengen einer harzigen und einer

1) Zeitschr. f. Biol. durch Rundsch., Prag 1895, 181.

fluorescirenden Substanz gespalten, welche letztere sich als identisch mit Aesculetin erwies. Manacin und Manaceïn lösen sich in conc. $H_2SO_4$ mit gelbbrauner, in $HNO_3$ mit rother Farbe; mit HCl erwärmt geben sie ebenfalls rothe Flüssigkeiten, die nach kurzem Stehen schwarzbraune, flockige Massen ausfallen lassen. Die Wirkung des Manacins ist auf Thiere schon in kleinen Gaben intensiv; es treten starkes Muskelzittern ein, dann Krämpfe und Tod durch Respirationsstillstand. Alle Drüsen, besonders die Speichel-, Magen- und Darmdrüsen, Thränendrüsen, Leber und Niere werden stark gereizt. Die Peristaltik wird stark angeregt. Das Manaceïn wirkt ebenso, aber weniger intensiv.

*Capsicum.* Die als Gewürze verwendeten Arten der Gattung Capsicum lassen sich in zwei Gruppen teilen; die eine von kleinfrüchtigen Arten wie: Capsicum frutescens L. und C. fastigiatum Bl., die im Handel meist als Cayennepfeffer, Chilli etc. bekannt sind, und die grossfrüchtigen von C. longum D. C. und C. annuum L. stammenden, als Paprika bezeichneten. Die letzteren sind fast überall die officinellen, nur die Pharmakopoen von England, den Vereinigten Staaten und die indische haben C. fastigiatum Bl. und die französische Pharmakopoe hat Arten beider Gattungen aufgenommen. Möller und Hanausek haben gezeigt, dass das Perikarp beider Gruppen deutlich verschieden gebaut ist. C. Hartwich[1]) hat durch eingehende Untersuchungen nachweisen können, dass im *Bau der Samenschale* Unterschiede vorkommen, welche die beiden Arten ebenfalls trennen lassen. Die Samenschale besteht aus drei (oder vier) Schichten: 1. der sehr charakteristischen Epidermis; 2. einer Schicht Parenchymzellen, die im äusseren Theile kaum, im inneren stark zusammengepresste Elemente zeigt (sog. Nährschicht); 3. bezw. 4., einer einzigen Schicht kleiner quadratischer Zellen. Bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Capsicumsorten hat sich herausgestellt, dass sich bezüglich des Baues der Epidermiszellen zwei Typen unterscheiden lassen. Beim Typus A sind die Epidermiszellen, bezw. die auf dem Querschnitt pfeilerartig erscheinenden Seitenwände relativ schlank, die verholzte Schicht der Aussenwand ist dick: C. frutescens Wild und C. fastigiatum Bl. Beim Typus B sind die Epidermiszellen verhältnismässig niedrig, die Seitenwände im Querschnitt des Samens plump, die verholzte Schicht der Aussenwand ist dünn: C. annuum L. und C. longum D. C. Man kann beide Typen schon bei Lupenvergrösserung unterscheiden. Typus A ist auf dem Querschnitt an den Kanten deutlich vorgewölbt, was bei B nicht der Fall ist. Bei B zeigen die Innen- und Seitenwände der Epidermiszellen oft höckerförmige, fein punctirte Hervorragungen, die sehr auffallend sind. Diejenige Schicht der Aussenmembran, welche sich mit Jod ohne Schwefelsäurezusatz blau färbt und in Kupferoxydammoniak unlöslich ist, hält Verf. für Amyloid.

---

1) Pharm. Post. 1894, 609.

Derartige Schichten, welche bei Solanaceen ganz allgemein sind, kommen auch bei anderen Samen, z. B. Trigonella vor.

*Solanum tuberosum.* Um zu erforschen, welchen Einfluss das Alter, die Auskeimung, Belichtung etc. der *Kartoffel auf den Solaningehalt* derselben hat, unternahm Klepzow[1]) eine Reihe von Solaninbestimmungen in den Knollen, den Keimen und der Schale von Kartoffeln nach der Otto'schen Methode. Die entschälte frische Kartoffel gab im November keine Solaninreaction: im December einer künstlichen Keimung unterworfen, ergab sie in den Schalen 0,11 %, in den Keimen 0,19 % krystallinischen Solanins und in dem Fleisch nur eine schwache Reaction. Was die Frage der Schädlichkeit solcher Kartoffeln im Sinne einer Solaninvergiftung betrifft, so ist Verfasser der Meinung, dass die Menge des darin enthaltenen Solanins zu gering zu einer Vergiftung ist. Nach Versuchen von Clarus beträgt nämlich die Menge Solanin, welche beim Menschen Vergiftungserscheinungen hervorruft, 0,4 g, eine Menge, welche in 8 k Kartoffeln enthalten ist.

## Sterculiaceae.

Eine *Monographie der Kola* hat die unter der Direction von F. E. Stewart stehende wissenschaftliche Abtheilung der Firma Frederick Stearns in Detroit veröffentlicht[2]). Der pharmakognostische Theil ist von J. O. Schlotterbeck bearbeitet und enthält eine grössere Anzahl neuer Abbildungen, die sich nicht nur auf *Sterculia acuminata* und deren Frucht, sondern namentlich auch auf die Substitutionen der Kolanüsse beziehen und eine werthvolle Ergänzung der Arbeit von Heckel und Schlagdenhauffen (1882) bilden. Für den Export sind übrigens die Substitutionen bis jetzt ziemlich belanglos, da es z. B. Stewart weder in Amerika noch in Deutschland und England gelang, von *Garcinia Kola,* der sog. bitteren oder falschen Kola, mehr als zwei Samen, die als Kabinetsstücke in Baumwolle eingeschlagen waren, zu erhalten. Ein Pfund Samen, das als solche aus New-York geliefert wurde, erwies sich bei chemischer und mikroskopischer Untersuchung als eine minderwerthige Art oder Varietät Sterculia Kola. Die Droge stimmte in allen Einzelheiten zu Heckel's Beschreibung von *Kola Ballavi* Cornu und war von sehr geringer Grösse und arm an Alkaloiden. Unter den von Schlotterbeck abgebildeten Substitutionen befinden sich auch die von Helbing (1887) als solche angegebenen Samen von *Lucuma mammosa* Gr., deren Blausäuregeruch ein leichtes Unterscheidungsmerkmal liefert. Die Bedeutung, welche die Kolanuss für Afrika hat, geht besonders auch aus neuen Consularberichten hervor, die über den Export von Sierra Leone aufklären. Bekanntlich sitzen die Kolanüsse zu 3—8 in Schoten, deren grüne Farbe bei der Reife roth-

1) Durch Pharm. Centralh. 1895, 693. 2) Durch Pharm. Ztg. 1895, 247.

braun wird, und die, wenn man sie nicht rechtzeitig pflückt, aufspringen oder auf die Erde fallen. Die gesammelten Nüsse werden ein paar Tage liegen gelassen, damit die Haut sich erweicht und beim Waschen leicht entfernbar ist. Die zum Transport in frischem Zustande bestimmten Kolanüsse werden sehr sauber mit klarem Wasser abgewaschen, dann in einen Rohrkorb gepackt, der im Innern mit grossen fleischigen Blättern, die als Bal bezeichnet werden, ausgelegt wird. Es sind die Blätter von verschiedenen Arten Sterculia und Phrynium, die eine Länge von 12—18 Zoll und mehr und eine Breite von 6—10 Zoll haben. Diese Blätter halten ihre Feuchtigkeit lange Zeit, so dass die darin verpackten Kolanüsse sich 30 Tage frisch erhalten. Sollen sie längere Zeit conservirt werden, so muss man sie umpacken, mit klarem fliessenden Wasser abwaschen und wieder in feuchte Blätter verpacken, wodurch sie sich 8—10 Monate halten sollen. Zum Verschicken in trocknem Zustande werden die Nüsse nach dem Abwaschen in Stücke gespalten und an der Sonne getrocknet. Dass die Nüsse in ihrer Heimath dazu dienen, das Nahrungsbedürfniss zu vermindern, und somit ein sog. Sparmittel darstellen, wird auch durch die neueren Consulatsberichte hervorgehoben.

A. Posken[1]) hebt in der „Gazette médical de Liège" aus eigener Erfahrung die interessante Thatsache hervor, dass die Neger am Kongo die *Kolanuss vor dem Genusse stets auskeimen lassen.* Zu diesem Zweck werden die frischen Samen einige Centimeter tief in die feuchte Erde gelegt, wo sie 3—4 Wochen verbleiben, bis die Keimlinge 1—2 cm Länge erreicht haben; erst dann wird die Kolanuss genossen. P. giebt nicht an, welchen Einfluss diese Procedur auf den Geschmack der Samen zeigt. Bekanntlich wird der Cacaosamen in Südamerika einer ähnlichen Behandlung unterworfen, wodurch er seine Herbheit und Bitterkeit verliert. Auch bei den Kolanüssen dürfte dieses Rotten einen günstigen Einfluss auf den Geschmack haben, da Reisende, welche Kolanüsse in Afrika versucht haben, deren angenehmen Geschmack und Aroma rühmen, während die nach Europa gelangenden trockenen Samen beides entbehren. Hilger hat in der Kolanuss ein diastatisches Ferment nachgewiesen, welches nach 12stündiger Einwirkung das Kolanin in Coffeïn, Dextrose und Kolarot spaltet. In den gekeimten Nüssen dürfte daher wenig Kolanin mehr enthalten sein; ausserdem dürfte ein beträchtlicher Theil des Amylums, das bekanntlich zu 34 % in der Kolanuss enthalten ist, bereits verzuckert sein.

Ueber *Analysen der Kolanuss* s. Nahrungs- und Genussmittel.

**Styraceae.**

Ueber die *Siambenzoë* bringt das Bulletin des Botanischen Gartens zu Kew[2]) neue interessante Mittheilungen, die jedoch die

1) Journal der Pharmacie von Elsass-Lothringen. 1895, No. 7, 201.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 523.

botanische Abstammung dieser Droge nicht aufklären, über die wir wahrscheinlich nicht von England, sondern von Frankreich aus Aufklärungen erwarten dürfen, in welchen Beziehungen die Stammpflanze der Siambenzoë zu derjenigen der Sumatrabenzoë, Styrax Benzoin, steht. Denn der kleine Distrikt, in welchem Siambenzoë gewonnen wird, Luang Prabang, liegt in dem äussersten Nordosten der Shanstaaten von Siam, am linken Ufer des Mekong, und ist jetzt französische Besitzung geworden, und es ist nicht unmöglich, dass das bis jetzt via Bangkok zu uns gelangende Product später seinen Weg über Tonkin, das dem Gebiet von Luang Prabang noch dazu näher liegt, finden wird. Nach Bunsen's Mittheilungen ist der Benzoëbaum nur auf einen ganz schmalen Gürtel von bewaldeten Hügeln zwischen dem 19. und 21. Grad nördlicher Breite und dem 102. bis 105. Grad östlicher Länge beschränkt. Im englischen Gebiete ist der Baum bisher nicht aufgefunden. Es soll ein grosser und schlanker Baum sein, dessen Kernholz Aehnlichkeit mit dem von Teng-Rang (einer Art Shorea) und Phai-om (einer Art Mahagoni) hat. In der Form seiner Blätter und im Habitus soll er dem Takieubaume (einem nicht näher bestimmbaren Baume von hartem Holze) ähnlich sein. Es wächst in isolirten, aus 50 bis 60 Bäumen bestehenden Hainen. Die Gewinnung der Benzoë geschieht in den Monaten Juni und Juli bis zum Oktober und November. Zuerst werden gürtelförmige Einkerbungen um den Stamm gemacht, hierauf nach drei Monaten der erst dann zur Genüge erhärtete Saft mit einem zugespitzten Stocke oder mittelst der Spitze eines Messers gelöst und in Körben gesammelt. Das Gesammelte, das Rindenstücke und dergleichen enthält, wird in vier verschiedene Qualitäten sortirt. Die beste Sorte, Slua genannt, bildet grosse Klumpen und ist nicht mit Rinde verunreinigt; No. 2 hat weniger grosse Stücke und wenig Rinde u. s. w., kostet aber gerade die Hälfte wie die erste. Die dritte Sorte, Mun genannt, ist noch unreiner. Das Ausbeuten der Benzoëbäume ist keinerlei Beschränkung unterworfen.

### Ternströmiaceae.

Einen besonderen Werth als Handelsartikel könnten die *Theesamen* nur ihres Oelgehaltes wegen erlangen, allein es steht fest, dass das Oel zu Genusszwecken unbrauchbar ist. Es wird zwar in China Theesamenöl zu Speisen benutzt, aber dieses Oel stammt von *Camellia drupifera Lour.* Auch die Samen von C. Japonica und C. sesanqua werden zur Oelgewinnung benutzt. Zwar haben auch diese Oele einen unangenehmen Nachgeschmack, aber sie sind zu technischen Zwecken recht brauchbar, da sie eintrocknen und schwer ranzig werden. Man gewinnt das Oel durch kaltes Pressen und zwar beträgt die Ausbeute ca. 44 %. Der Presskuchen wird in Folge seines Saponingehaltes zum Waschen von Kleiderstoffen benutzt. Die Samen des Theestrauches enthalten nur 7,5 % fettes Oel, 13 % Stärke und 1 % Coffeïn. Das spec. Gewicht des Oeles beträgt 0,917, es erstarrt bei —13° C. und

enthält 93,94 % Fettsäuren. Die Verseifungs-Zahl beträgt 195,5. Die D. Hooper[1]) zur Verfügung gestellten Samen hatten 1/3—5/8 Zoll im Durchmesser und besassen chokoladenbraune Farbe. Eine dünne zerbrechliche Samenhaut umgab den weisslich-öligen Kern. Die Kerne enthielten: Fettes Oel 22,9, Eiweissstoffe 8,5, Saponin 9,1, Kohlehydrate 19,9, Stärke 32,5, Fasern 3,8, Asche 3,3 %. Das Oel schmeckte bitter und scharf. Nach diesen Analysen eignen sich die Theesamen nicht zur Oeldarstellung. Die Oelmenge ist im Vergleich zu anderen Samen zu gering und ausserdem geht Saponin in Lösung. Man sollte die Samen nur als Düngemittel verwenden, da sie eine ziemliche Menge Stickstoff enthalten. Ausserdem sind sie ein gutes Mittel zum Vertilgen von Insecten. •

### Ulmaceae.

Die in der Pharmakopoe der Vereinigten Staaten officinelle Elmrinde (die Innenrinde von *Ulmus fulva Michaux*) enthält nach den Untersuchungen von J. U. Lloyd[2]) mehr oder weniger Stärke, welche sich in der gepulverten Rinde durch Jod nachweisen lässt. Die blaue Farbe verschwindet sehr schnell, weil in der Rinde ein Körper enthalten ist, der die Jodstärke zerstört. Es ist deshalb rathsam, etwas verdünnte Schwefelsäure hinzuzusetzen, weil die Farbe dann längere Zeit bestehen bleibt.

### Umbelliferae.

Nach den Untersuchungen von C. van Wisselingh[3]) enthalten die, die *ölführenden Intercellularräume der Umbelliferenfrüchte* umgebenden Wandungen eine Substanz, die zwar dem Cutin und Suberin sehr nahe steht, sich von diesen aber doch auch durch verschiedene Reactionen unterscheidet, so namentlich durch die Löslichkeit in verdünnter Chromsäure und die grosse Widerstandsfähigkeit gegen Kalilauge. Verf. bezeichnet diese Substanz als Vittin.

*Cicuta virosa var. maculata.* Das Rhizom des Wasserschierlings hat schon häufig in Folge Verwechslung mit der Wurzel von Pastinaca sativa zu Vergiftungen Anlass gegeben. L. H. Pammel[4]) berichtet über einige neuere Vergiftungsfälle und giebt eine Beschreibung des Rhizoms. Dasselbe hat beim Durchschneiden einen scharfen, etwas rettigartigen, aber unangenehmen Geruch und gleichen, lang anhaltenden Geschmack. Dasselbe lässt im Durchschnitt drei bestimmte Theile erkennen; eine äussere braune Rinde, einen hellfarbigen, centralen (Gefässbündel) Theil und zwischen beiden eine dunklerfarbige Schicht mit gelben Harzgängen. Die Korkschicht der Rinde besteht aus 5—10 Reihen verlängerter quadratischer Zellen, von welchen die äusseren

---

1) Pharm. Journ. Tr. 1895, No. 1281, 587. 2) Pharm. Rundsch. 1895, 210. 3) Arch. Néerlandaises 1895 durch Chem.-Zeitung, Rep. 1895, 332. 4) Pharm. Rundsch. New-York 1895, 102.

dunkler braun als die inneren sind. Die mittlere Gefässbündelschicht enthält in radialem Arrangement zahlreiche Harzgänge. Die Markstrahlen reichen von den mittleren Theilen der Gefässbündel bis in das Rindenparenchymgewebe der Wurzel; dieselben sind breit und bestehen aus 2—3 Zelllagen. Deren Zellen enthalten zahlreiche kleine Stärkekörnchen, ebenso die Parenchymzellen der Gefässbündel. Die Hauptmasse des Rhizoms besteht aus Parenchymzellen mit zahlreichen engen Intercellulargängen und harzhaltigen, schizogenen Balsambehältern. Die harzartigen Bestandtheile (Cicutin) sind zu 0,2 in der frischen, zu 3,5 % in der trockenen Wurzel vorhanden und dürfte in dem Cicutin das giftige Princip zu suchen sein, denn das ausserdem vorhandene ätherische Oel scheint, wenn nicht grosse Gaben genommen werden, nicht giftig zu sein.

*Ferula (persica?).* Der erste, der *Sagapen* näher untersuchte, war J. Pelletier, später untersuchte es Rud. Brandes. M. Hohenadel[1]) hat neuerdings das Sagapen einer eingehenden *Untersuchung* unterworfen. Dasselbe enthält: 56,8 ätherlösliches Harz, 23,3 Gummi, 3,5 Wasser, 10,6 Verunreinigungen, 5,8 % ätherisches Oel. Im Reinharz finden sich 15,7 % gebundenes Umbelliferon, 0,11 bis 0,15 % freies Umbelliferon und 40 % Sagaresinotannol, $C_{24}H_{28}O_5$. Im ätherischen Oele wurden 9,7 % Schwefel nachgewiesen.

*Peucedanum Ammoniacum.* H. Luz[2]) hat unter Leitung von Tschirch eine erneute *Untersuchung des Ammoniak-Gummiharzes* vorgenommen. Das Gummiharz besteht aus Harz, Gummi und ätherischem Oel. Daneben enthält es ca. 3,5 % eines in Wasser und Alkohol unlöslichen Rückstandes. Der in Alkohol und Aether lösliche Theil des Ammoniacum ist das Gemenge eines sog. „sauren“ und eines indifferenten Harzes und beträgt 69 %. Beide Harze sind schwefelfrei, im Gegensatz zu Prciszewski, welcher letzteres als schwefelhaltig bezeichnet. Bei Verseifung des sog. „sauren“ Harzes erhielt Luz Salicylsäure, daneben Baldrian- und Buttersäure, sowie einen Alkohol, der in die Reihe der Resinotannole gehört und dieselbe Formel besitzt wie das Galbaresinotannol $C_6H_{10}O$. Das Ammoniakharz ist also ein Galbaresinotannol-Salicylsäureester. Bei der Oxydation des Resinotannols (Ammoresinotannols) mit Salpetersäure resultirte Styphninsäure, bei der Kalischmelze Resorcin. Aetherisches Oel fand sich im Ammoniacum nur in geringer Menge; dasselbe enthält kein Umbelliferon und ist frei von Schwefel. Aus dem rohen Ammoniacum erhielt Luz Spuren einer freien Säure, deren Schmelzpunkt, sowie Reaction mit Eisenchloridlösung auf Salicylsäure hinweisen. Das Gummi enthält: 3,5 % Asche und 1,0 % Calciumoxyd und ist als ein dem Gummi arabicum verwandtes, saures Calciumarabinat zu betrachten. Da sich keinerlei Wurzelreste in

---

4) Archiv der Pharm., 1895, 259. 2) Arch. d. Pharm. 1895, 540; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 441.

der Droge fanden, hat die auch von Tschirch vertretene Ansicht, dass die Droge nur von den oberirdischen Stengelorganen stammt, eine weitere Stütze erhalten.

*Peucedanum Scorodosma.* Im Pharm. Weekblad (No. 40) wird darüber Klage geführt, dass *Asa foetida*, welche nach Holland geliefert werde, schlechter sei als die in den Nachbarländern verbrauchte Droge, weil die niederländische Pharmakopöe einen Aschegehalt von 20 % gestatte, während z. B. das D. A. B. nur 6 % Asche zulässt und verlangt, dass die Droge an siedenden Weingeist über die Hälfte ihres Gewichtes abgebe. Von Berlin bezogene Asa foetida habe in den einzelnen Handelsmarken folgenden Aschegehalt aufgewiesen: Pulv. Ia dep. 53 %, in massa extrafein 40 %, in massa 45 %, dep. pulv. 50 % und nur in lacrimis 2 %, so dass nur letztere Sorte nach dem D. A.-B. sowohl wie nach der niederländischen Pharmakopöe eigentlich brauchbar sein würde [1]).

Dass das *Thapsiaharz des Handels* nicht das reine Harz der Umbellifere Thapsia Garganica, sondern ein Kunstproduct ist, beweisen neue in Italien angestellte chemische Analysen, die darin mancherlei enthüllt haben, was sich nach Canzoneri's [2]) Untersuchung des echten Harzes in diesem nicht findet. Canzoneri constatirte in echter Resina Thapsiae eine zweibasische Säure der Oxalsäurereihe, die er Thapsiasäure nannte und der er die Formel $C_{16}H_{30}O_4$ beilegt, ferner normale Caprylsäure, ein blasenziehendes Princip in Lamellen, bei 87° schmelzbar, löslich in Alkohol und Aether, und wenig in Alkalien löslich, endlich etwas Wachs und Harz. Die Analyse der jetzigen Handelswaare ergab dagegen: Cholesterin (etwa 5 %), Isovaleriansäure, Capronsäure und Caprylsäure, Angelikasäure, Euphorbon (ca. 1 %), ein prächtig blau gefärbtes Terpen und Stearopten, ein gelbgrünliches ätherisches Oel, ein schwefelhaltiges Harz, Wachs, Gummi und Fett, Thapsiasäure und bei 87° schmelzbare, blasenziehende Substanz. Es handelt sich somit um ein Gemenge, in das neben Thapsia auch Euphorbium eingeht.

## Urticaceae.

Der *Upas-Baum (Antiaris toxicaria) und dessen derzeitige Verbreitung auf den Sunda-Inseln;* von J. Wiesner [3]).

*Artocarpus integrifolia.* Die *Bestandtheile des Holzes* haben A. G. Perkin und Fr. Cope [4]) untersucht. Auszüge aus dem Holze sind den Auszügen des Gelbholzes ähnlich und werden in Indien mit Alaun zum Gelbfärben von Geweben benutzt. Charakteristisch für das Extract ist die Eigenschaft, beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien schön blaue Farbe anzunehmen, welche beim Stehen der Lösung schnell in Grün und zuletzt in Braungelb

1) Apoth. Ztg. 1895, 126. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, I. 316. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1895, 313. 4) Chem. Centralbl. 1895, II, 830.

übergeht. Aus dem Extract wurde durch Bleiacetat ein Farbstoff Morin (identisch mit dem Morin des Gelbholzes), aus dem Filtrat vom Bleiniederschlage Cyanomaclurin $C_{18}H_{16}O_7$ oder $C_{15}H_{12}O_6$ erhalten in farblosen Krystallen, welche beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien das oben erwähnte Verhalten zeigen.

## Verbenaceae.

Bei den Einwohnern von Brasilien, La Plata und Peru steht unter dem Namen „*Lantana*" eine Verbenacee in hohem Ruf als Heilmittel gegen Malaria. Buiza (Lima) verordnete sie zuerst vor zehn Jahren bei Gelenkrheumatismus und typhösem Fieber mit gutem Erfolg. Das active Princip wurde von Negrete isolirt und Lantanin genannt. Es wirkt nach Lugo-Vina[1]) wie Chinin durch Verzögerung des Verdauungsprocesses und Herabsetzung der Temperatur, ist indessen den Chininsalzen vorzuziehen, da sensible Patienten grosse Mengen vertragen. In grossen Dosen ist es ein kräftiges Antiperiodicum. Die Dosis beträgt 1—2 g täglich. Gute Erfolge wurden ebenfalls bei Gesichtsneuralgie und zwei Fällen von Sumpffieber erzielt.

## Xanthoxylaceae.

*Rabelesia philippinensis Planchon.* Nach Delgado ist die Rinde ungemein bitter und erregt, schon in ganz geringer Menge genommen, Erbrechen und Krämpfe. Nach A. Loher wird aus Rabelesia philippinensis das Pfeilgift der Nigrito dargestellt[2]).

## Zygophyllaceae.

*Guajacum officinale.* Durch Verarbeitung einer grösseren Menge Materials vergewisserte sich Schneegans[3]), dass das *Aroma des Guajakholzes* in der Hauptsache von darin anwesendem Vanillin herrührt. Zur Isolirung desselben wurde das fein geraspelte Holz in einem Extractionsapparat so lange mit Aether ausgezogen, bis die ablaufenden Tropfen beim Verdunsten keinen Rückstand mehr gaben. An der Oberfläche der dunkelgefärbten ätherischen Lösung schied sich beim Stehen eine fast farblose, gallertartige Schicht ab, welche entfernt wurde. Die dicke ätherische Lösung wurde sodann mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natrium durchgeschüttelt und derselben, nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure, das Vanillin mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten hinterliess derselbe einen stark gefärbten Rückstand, welcher durch Auflösen im Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde. Das so gewonnene wenig gefärbte Product roch fein und intensiv nach Vanillin und gab die für dieselbe charakteristischen Reactionen.

1) Pharm. Journ. Trans. 1894, No. 1823, 365. 2) Ber. von E. Merck 1895, Jan. 3) Journal der Pharm. von Els.-Lothr. 1895, 62.

Die Gegenwart von Vanillin, dieser im Pflanzenreiche so verbreiteten Verbindung, ist übrigens gerade im Guajakholze nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass das Guajakharz bei der trockenen Destillation Guajakol, einen nahen Verwandten des Vanillins liefert.

Ueber den Nachweis von Colophonium im Guajakharz s. S. 50.

Ueber die *Wirkungen der Alkaloïde von Peganum Harmala, insbesondere des Harmalins;* nach Versuchen von A. Neuner, mitgetheilt von H. Tappeiner[1]). Im Orient werden die Samen der südrussischen Steppenpflanze „Peganum Harmala" vielfach als Gewürz, Arzneimittel und zur Gewinnung eines rothen Farbstoffes, des Harmalaroths benutzt. Die Pflanze wird im südlichen Russland, in Tibet, Nordafrika, Spanien, Süditalien, Griechenland und den Donautiefländern als lästiges Unkraut angetroffen. Von Fritzsche sind in der Pflanze zwei Alkaloïde aufgefunden, das Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O$ und das Harmin $C_{13}H_{12}N_2O$. Das Harmalin bildet gelb gefärbte Salze mit starker Fluorescenz. Die Salze des Harmins sind farblos wie dieses selbst; in verdünnter Lösung fluoresciren sie indigoblau. Wird salpetersaures Harmalin in weingeistiger Lösung mit Salzsäure gekocht, so krystallisiert beim Erkalten Harmin heraus. Für die Gewinnung der beiden Alkaloïde giebt Fritzsche folgende Vorschrift:

Man erschöpft die gepulverten Samen mit kaltem, essigsäure-, salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser im Verdrängungsapparate, stumpft die freie Säure des Auszuges durch Soda ab und versetzt diesen mit einer reichlichen Menge concentrirter Kochsalzlösung, wodurch Harmalin und Harmin als salzsaure Salze gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Kochsalzlösung ausgewaschen, in kaltem Wasser gelöst, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und dann bei 50—60° so lange tropfenweise und unter starkem Umrühren mit Ammoniak versetzt, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt. Dieser vermehrt sich ohne weiteren Ammoniakzusatz bei fortdauerndem Umrühren rasch und besteht gewöhnlich nur aus Harmin. Man filtrirt dieses ab, fällt nun mit Ammoniak vollständig aus, vertheilt den Niederschlag in Wasser, fügt Essigsäure bis zur Lösung hinzu, filtrirt und fällt durch Zusatz von Kochsalz, Natronsalpeter oder Salzsäure. Das ausgefallene Harmalinsalz wird mit einer verdünnten Lösung des Fällungsmittels gewaschen, dann in einer wässerigen Lösung nochmals mit Thierkohle entfärbt und diese mit überschüssiger Kalilauge versetzt, worauf sich Harmalin ausscheidet, das man erst mit Wasser, dann mit Weingeist wäscht, und endlich aus kochend gesättigter, weingeistiger Lösung bei völligem Luftabschlusse krystallisiren lässt. Besteht der in der Lösung des salzsauren Harmins und Harmalins durch Ammoniak zuerst entstandene Niederschlag nicht ausschliesslich aus mikroskopischen Nadeln von Harmin,

1) Arch. für exp. Path. etc. 1895, Heft 1.

enthält er vielmehr Blättchen von Harmalin beigemengt, so löst man ihn zur Reinigung nochmals in verdünnter Säure auf und nimmt eine abermalige partielle Fällung mittels Ammoniak vor. Schliesslich krystallisirt man nach vorgängiger Entfärbung mittels Thierkohle aus Weingeist aus. — Was nun die Wirkung des Harmalins betrifft, so führen Dosen von mehr als 0,1 auf die Körpergewichtseinheit den Tod durch Stillstand der Athmung herbei, ähnliche Wirkungen wurden auch durch das Harmin ausgelöst. Man kann nach Tappeiner beide Alkaloïde als Krampfgifte und als Respirationsgifte bezeichnen. Anhaltspuncte für eine Begründung der eingangs erwähnten therapeutischen Anwendung hat die Untersuchung keine ergeben.

## C. Arzneischatz des Thierreichs.

*Austernschalen* bestehen nach der Analyse von Chatin und Muntz[1] zumeist aus kohlensaurem Calcium; ausserdem findet sich darin Magnesium, Eisen, Kalkphosphat, Kieselsäure, Mangan, Fluor, Brom und Jod. Wichtig ist der Gehalt von 0,09 % Phosphorsäure, 0,003 % Jod und 0,005 % Brom, woraus sich die von Alters übliche medicinische Verwendung erklären lässt. Jedenfalls ist die Substitution der Conchae durch Calciumcarbonat zu medicinischen Zwecken nicht statthaft.

Es kommt viel *Austernschalenpulver* im Handel vor, zu dessen Darstellung Marmorabfälle und ähnliches Material herhalten müssen. Das mikroskopische Bild ist zur Erkennung nicht ausreichend, da es durch den Feinheitsgrad des Pulvers wesentlich beeinflusst wird. Dagegen machen Gehe & Co.[2] darauf aufmerksam, dass das echte Pulver beim Erhitzen auf Platinblech in Folge des Verkohlens der stets darin enthaltenen animalischen Substanz grau wird, was bei solchen Kunstpulvern, die sich meist durch blendende Weisse auszeichnen, nicht der Fall ist.

Ueber *Oleum physeteris s. chaenoceti* (Entenwalöl) und seine Brauchbarkeit zu dermatologischen Zwecken berichtete Boeck[3]. Er hat gefunden, dass das Oel innerhalb gewisser Grenzen antibacteriell wirkt. Es verhindert das Wachsthum und die Verbreitung mancher Bacterien in der Haut und wurde deshalb bei Acne vulgaris mit Erfolg angewendet.

Ueber die *Schwammindustrie von Florida* berichtete William B. Burk[4]. Die Schwammgründe von Florida bilden drei abgesonderte, lange Striche längs der Süd- und Westküste des Staates. Die erste umfasst beinahe alle Riffe von Florida, die zweite dehnt sich von Anclote Keys bis Cedar Keys aus, die dritte geht nörd-

1) Annal. de Pharm. 1895, 172. 2) Handelsber. 1895, April.
3) Monatsh. f. prakt. Dermat. 1895; durch Pharm. Ztg. 1895.
4) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 21.

lich von Cedar Keys bis St. Marks. Die Floridagründe haben eine lineare Ausdehnung von etwa 120 Meilen, beginnen bei Key Biscaine und endigen südlich bei dem nordwestlichen Kanal gerade im Westen von Key West. Die Nordwesthälfte der Gründe ist sehr schmal, durchschnittlich nur 5 englische Meilen breit; bei den Matacumberiffen tritt Verbreiterung ein, und im südlichen Theile beträgt die Breite 13—14 englische Meilen. Der zweite Schwammgrund ist 7—8 Meilen breit. Die Länge beträgt etwa 60 deutsche Meilen. Die Entfernung der Schwammgründe von der Küste variirt, die grösste Entfernung beträgt 6—8 Meilen. Die Tiefe des Wassers beträgt 3—6 Faden, an manchen Stellen auch weniger. Der nördliche Grund, 70 Meilen lang, ist bis zu 5 Meilen von der Küste entfernt; die Tiefe ist dieselbe. Der Umfang der gesammten Fischgründe wird auf 3000 Quadratmeilen geschätzt. Die Floridaner Schwammfischerei wird bekanntlich nicht durch Taucher, sondern von kleinen Booten aus betrieben, wobei man sich eines an einer langen Stange befestigten eisernen Schwammhakens bedient. Die Schwammhaken sind etwa 8 Zoll lang und bestehen aus drei krummen Gabeln von 5—6 Zoll Breite. Zur Entdeckung der Schwämme dient das sogen. Schwammglas, ein hölzerner Eimer, dessen Boden durch gewöhnliches Fensterglas ersetzt ist, und den der Fischer am Nacken befestigt hat, so dass er seinen Kopf hineinstecken und in sehr tiefem Wasser das Vorhandensein der Spongien erkunden kann, die er dann sofort mittels seines Hakens ins Boot zieht. Hat der Fischer die hinreichende Beute gemacht, so wird diese zu dem Schiffe gebracht, wo man die Schwämme zunächst auf dem Deck sorgfältig in ihrer natürlichen Lage ausbreitet, um den Schleim (sog. gurry) ablaufen zu lassen. Nach 1—2 Tagen bringt man sie in die sog. Sponge crauls, d. h. durch Pfähle eingefriedigte Plätze von 10—12 Fuss Umfang am Strande, wo sie wenige Tage bleiben. Dann werden sie gründlich ausgewaschen und mit einem glatten Stocke geklopft, hierauf auf Schnüre von etwa 6 Fuss Länge gereiht und zu Markte gebracht, wo öffentliche Versteigerung stattfindet. Die beste Sorte ist die sog. Florida-Schafwolle, die zweite durch geringere Haltbarkeit ausgezeichnete Sorte heisst „yellow“, die schlechteste „grass“.

Nach dem Scientific American [1]) benutzt man im Golf von Mexiko längs der Küste von Florida für solche Schwammplantagen Arme der See, die freien Zutritt an Salzwasser haben, in welche man Steine und ähnliches Material zur Befestigung der Schwämme einsenkt und die man abdämmt, damit nicht die Schwammeier in die See getrieben werden. Diese werden jetzt von den Schwammfischereien im Herbst direct bezogen, und zuerst in den Wintermonaten in kleinen abgeschlossenen Teichen gehalten. Im Frühjahr entstehen daraus die freischwimmenden Larven, die sich bald an den Steinen oder Korallen am Grunde des Meeresbodens be-

1) Durch Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1302, 1124.

festigen. Am Ende des dritten Jahres ist die erste Ernte, wobei man die grössten Exemplare sammelt und die kleineren zur Erzeugung neuer Eier zurücklässt; später liefert jedes Jahr ausgiebige Ernten. — Uebrigens hat man in den Vereinigten Staaten auch ein neues Mittel erfunden, um die Schwere der Schwämme erheblich zu vermehren. Man imprägnirt sie mit Glycerin und Lösung von Natriumsilicat, wodurch man sie um 25 % schwerer machen kann [1]).

Ueber *jodhaltige Spongien und Jodospongin;* von F. Hundeshagen [2]). Verf. fand in getrockneten Hornschwämmen 8 bis 14 % Jod, ausserdem noch 1—2 % Brom und Chlor, alle organisch gebunden. Andere Arten, im besonderen dem Badeschwamme nahe verwandte Formen enthielten nur unbedeutende Menge Jod, wie der Badeschwamm selbst, sodass das reichliche Vorkommen von Jod an bestimmte Arten gebunden zu sein scheint, welche man als „Jodospongien" zusammenfassen könnte, wenn nicht nahe verwandte Arten aus anderen Meeren arm an Jod wären. Aehnliche Differenzen zeigt der Jodgehalt der Seetange, das heisse Klima scheint für die Anreicherung des Jods in der organischen Substanz der Meeresbewohner eine wesentliche Bedingung zu sein. Bei den Schwämmen wie bei den Tangen scheint das Jod an einen albuminoïden Körper gebunden zu sein, der vielleicht bei beiden identisch ist. Die Hornsubstanz der Jodospongien ist bei den verschiedenen untersuchten Arten in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten ausserordentlich ähnlich und wahrscheinlich im Wesentlichen gleich. Die braune, durchscheinend hornähnliche Masse ist feucht, ziemlich elastisch, trocken brüchig und spröde. Sie enthält lufttrocken 11—12 % Stickstoff und ebensoviel oder auch mehr Jod. Die Asche beträgt 4—6 % und besteht zum grössten Theile aus Calciumcarbonat. Eine einheitliche Substanz als Trägerin des Jods abzuscheiden, ist Verf. nicht gelungen; angesichts der erhaltenen Zersetzungsproducte glaubt Hundeshagen aber nicht fehl zu gehen in der Annahme, es müssten jodirte Amidosäuren vorliegen und zwar Jodamidofettsäuren oder Jodtyrosine oder beiderlei zugleich. In der That ist es Drechsel gelungen, aus jodhaltigen Seethieren eine jodirte Amidofettsäure in krystallisirter Form zu erhalten. Als natürlicher jodorganischer Complex muss demnach wohl ein jodirtes sponginähnliches Albuminoïd angenommen werden, welches Verf. als „Jodospongin" bezeichnet. Die dasselbe begleitenden brom- und chlorhaltigen Complexe der Hornsubstanz wären dann als Bromo- resp. Chlorospongin zu unterscheiden. Verf. beschreibt ausführlich die Reactionen des Jodospongins; auffällig ist es, dass das Jodospongin, welches durch Wasser nicht oder kaum auslaugbar ist, durch Einwirkung von Fermenten zerlegt wird, so dass Jod entweicht. Durch diese Beobachtung erklärt Hundeshagen

1) Durch Pharm. Journ. Transact. 1895, 1092. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 473.

den am Meeresstrande häufig wahrnehmbaren Jodgeruch, eine Folge der Verwesung von Seepflanzen und -Thieren. — Was die praktische Seite der Frage betrifft, so scheint in den Jodspongien ein ausserordentlich reiches Material für die Gewinnung von Jod vorzuliegen. 100 Th. trockene Tangsubstanz ergeben etwa 0,13 Theile Jod, der Jodgehalt der Jodspongien ist daher 100 mal so gross als der der Tange. Eine technische Ausbeutung der Jodspongien ist nun allerdings nur dann lohnend, wenn das Material in grossen Massen leicht zu haben ist oder wenn bei der Abscheidung des Jods werthvolle Nebenproducte abfallen. Diese Voraussetzungen treffen nun allerdings leider nicht zu, es ist indessen nicht ausgeschlossen, dass eine künftige Plantagencultur der Schwämme lohnende Resultate giebt.

---

# II. Pharmaceutische Chemie.

## A. Allgemeiner Theil.

*Nachtrag zum Arzneibuch für das Deutsche Reich.* Dritte Ausgabe [1]). — Die *Veränderungen in dem Nachtrag zum Arzneibuch für das Deutsche Reich* [2]).

Das *„Deutsch" des Nachtrages zum Arzneibuch für das Deutsche Reich;* von G. Hofmann [3]). — Zur *Rechtschreibung im Arzneibuche für das Deutsche Reich;* von C. Binz [4]).

*Arbeiten der Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches* [5]).

*Pharmacopoea Norvegica editio tertia 1895;* Besprechungen [6]).

Die *französische Pharmakopöe*, welche gemäss Decret vom 7. Januar 1895 in einem neuen Abzuge, zugleich mit einem Supplement erschienen und bereits vom 10. Januar ab in Kraft getreten ist, besprach B. Hirsch [7]).

Zur *Geschichte der Pharmakopöen;* Abhandlung von Ch. Rice [8]).

*Documente zur Geschichte der Pharmacie* [9]). — *Beiträge zur Geschichte der Pharmacie in Thüringen;* von B. Seybold [10]).

Ueber *Dichte-Aenderungen der Flüssigkeiten*; von Skubich [11]). In dem ersten Theile der Abhandlung werden die zahlreichen Berührungspuncte des Themas mit der pharmaceutischen Praxis dargelegt, im zweiten Theile die räumlichen Aenderungen der Materie nach theoretischer Seite hin besprochen und in einem letzten Abschnitt die Dichteangaben des Arzneibuches, welche sich fast ausschliesslich auf Flüssigkeiten beziehen, vom Standpuncte der Ausführungen des Verfassers betrachtet. Der Raum gestattet nicht, auf den Inhalt der werthvollen Veröffentlichung an dieser Stelle näher einzugehen.

---

1) Pharm. Centralh. 1895, 117, 133, 147. 2) Apoth. Ztg. 1895, 67, 73, 91, 109. 3) Pharm. Centralh. 1895, 217. 4) ebenda 395. 5) Apoth. Ztg. 1895, 545, 555. 6) Pharm. Centralh. 1895, 237, 251; Apoth. Ztg. 1895, 283, 291; Zeitschr. d. österr. Apoth.-V. 1895, 338. 7) Pharm. Centralh. 1895, 136, 151. 8) Pharm. Era; Auszug in Pharm. Ztg. 1895, 225. 9) Apoth. Ztg. 1895, 103, 116. 10) ebenda 807, 834, 846. 11) ebenda 439, 505, 578.

In einem Aufsatze über „Die Resorptionsgesetze für Medicamente und die maximalen Dosen des Arzneibuches“ betont L. Lewin[1]) die Nothwendigkeit einer gründlichen *Durchprüfung der vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Höchstgaben.* Verf. stellt die Forderungen auf:

I. Jede in Apotheken vorräthig gehaltene Arzneimischung, die ein maximal dosirtes Arzneimittel enthält, ist ebenfalls maximal zu dosiren.

Opium ist in seiner Dosis begrenzt, aber nicht Pulvis Ipecacuanhae opiatus (Doweri), welches zu $^1/_{10}$ aus Opium besteht; es müsste dessen Dosis 1,5 g bez. 5 g betragen, welche in Uebereinstimmung mit der schweizerischen Pharmakopöe auf 1 g bez. 4 g erniedrigt werden könnten.

II. Jeder Arzneistoff ist maximal zu dosiren, der nachweislich durch Zersetzung, Paarung oder andere Vorgänge eine maximal dosirte Substanz im menschlichen Körper bildet.

Kalium jodatum und Unguentum Hydrargyri cinereum haben keine Maximaldose; beide werden aber häufig gleichzeitig oder nach einander innerlich, bez. letzteres äusserlich gebraucht. Im Körper bildet sich Quecksilberjodür, welches sich im überschüssigen Jodkalium löst.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei innerlicher Anwendung von Jodkalium und äusserlicher von Hydrargyrum chloratum (Calomel).

Es ist nach Lewin ferner dringend erforderlich, eine Reihe von Arzneistoffen, durch die erfahrungsgemäss schwerer Schaden erzeugt werden kann, wenn sie in grösseren Mengen gegeben werden, in das Verzeichniss der mit maximaler Dosis versehenen Stoffe einzureihen. Lewin tritt z. B. vollkommen dem Verlangen Husemann's bei, die Chininsalze so zu behandeln. Auch für das Antipyrin erscheint eine solche Maassregel wünschenswerth, und nicht minder für das Kalium chloricum, das die schweizerische Pharmakopöe bereits so behandelt hat (1 g bez. 5 g).

III. Das Verhältniss von Einzel- und Tagesdosis ist einheitlicher zu gestalten.

Die vom Arzneibuch jetzt festgestellten Einzel- und Tagesdosen stehen nicht immer in einem festen Verhältniss zu einander; so betragen die Tagesdosen bei einzelnen Stoffen das 8-, 6,6-, 6-, 5-, 4-, 3,3-, 3-, 2,5-, 2fache der Einzeldosis.

IV. Es ist nothwendig, genau anzugeben, was unter Tagesdosis zu verstehen ist: also die mindeste Zeitspanne festzustellen, in welcher der Verbrauch eines verschriebenen mit maximaler Tagesdosis versehenen Mittels gestattet ist.

V. Eine besondere Durcharbeitung erheischen ferner dringend die Dosen der Arzneimittel.

Sulfonal, das bis jetzt zu 4 g und 8 g normirt war, müsste statt seiner jetzigen Begrenzung von 2 g und 4 g eine solche von 1,5 g und 3 g erhalten. Zu erniedrigen ist Amylenhydrat, Paraldehyd und vor allen Dingen Chloralhydrat (statt 3 g und 6 g müssen 1,5 g und 3 g festgesetzt werden). Zu hoch sind ferner u. A. normirt Chloralum formamidatum, Gutti, Jodoform, dessen Dosis nicht im richtigen Verhältniss zu derjenigen des Jods steht, Acetanilid, das eine zu hohe Tagesdosis und Strychnin, das eine zu hohe Einzeldosis besitzt.

Lewin hält es nicht für zweckmässig, maximale Dosen für verschiedene Altersstufen festzusetzen. Die schweizerische Pharmakopöe führte früher ein besonderes Verzeichniss von Maximaldosen für Kinder bis zum Ende des zweiten Jahres. Man müsste, um consequent zu sein, auch andere Alters-

1) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, 329.

gruppen mit solchen bedenken, und dabei würden sich Anomalien in den Dosenbegrenzungen ergeben, die zum Theil schon bei einer einzigen solchen Feststellung zu Tage treten. Ebenso ist es nicht angebracht, für verschiedene Resorptionsorte eines Medicaments verschieden hohe Gaben zu normiren, wie dies in der schweizerischen Pharmakopöe geschehen ist. Dort ist z. B. Apomorphinum hydrochloricum für den innerlichen Gebrauch mit 0,02 g resp. 0,1 g und für die subcutane Anwendung von 0,005 g und 0,015 g normirt, während das Deutsche Arzneibuch 0,02 g pro dosi für jedwede Gebrauchsart zulässt. Strychninum nitricum hat als Grenzzahlen für den innerlichen Gebrauch 0,01 g resp. 0,02 g und für die subcutane Anwendung 0,005 g resp. 0,01 g erhalten.

Ist hier ein so einschneidender Unterschied zwischen zwei Resorptionsstätten gemacht worden, so wird man in dem Deutschen Arzneibuche bis auf den jetzt erschienenen Nachtrag vergeblich Andeutungen darüber suchen, für welche Art der Einführung des Medicaments überhaupt die maximalen Dosen Geltung haben sollten. Erst jetzt ist eine Bestimmung eingefügt worden, dass die maximalen Dosen auch für die Verordnung der entsprechenden Mittel in der Form des Klystiers oder des Suppositoriums gelten, woraus hervorgeht, dass officiell bisher Darm resp. Vagina als nicht voll resorbirend angesehen wurden und andere nicht aufgezählte Resorptionsstätten auch heute noch nicht als vollwichtig geschätzt werden.

Es wird nothwendig sein, um einheitliche Grundlagen für künftige Feststellungen in der genannten Richtung zu schaffen, die Verhältnisse der Resorption im und am menschlichen Körper, deren Kenntniss leider nicht verbreitet genug ist, klarzulegen.

Die Resorptionsgesetze. Wie auch immer der feinere Mechanismus gestaltet sein mag, durch den Arzneistoffe in das Blut gelangen, ob, was das Wahrscheinliche ist, physikalische resp. physikalisch-chemische Vorgänge die Hauptrolle spielen und die vitalen Processe in der Zelle nur eine untergeordnetere Bedeutung haben, immer gelten, soweit Lewin es bisher festzustellen vermochte, folgende Gesetze:

1. Jede gesunde Schleimhaut resorbirt, abgesehen von gewissen Modificationen, die durch die chemische resp. physikalische Natur des dargebotenen Mittels bedingt sind, direct proportional ihrer, mit dem Mittel in Berührung kommenden Fläche. Eine Ausnahme macht die Blasenschleimhaut, deren Resorptionsfähigkeit auch für ätzende Stoffe gleich Null ist.

2. Jede Schleimhauteinheit resorbirt direct proportional ihrer Temperatur. Dies hat nach oben Geltung bis 42° C. In allen Fällen, in denen mit Medicamenten entferntere Wirkungen möglichst schnell erzielt werden sollen, wird man sich erwärmter Lösungen bedienen müssen. Es würde hierfür eine Temperatur von etwa 40° C. schon ausserordentlich fördernd wirken. Daraus geht auch die Unzweckmässigkeit der Methode hervor, die Medicamente kühl einzuführen. Dies hat nur da Berechtigung, wo man locale Wirkungen möglichst lange erzielen oder überhaupt eine Arzneiwirkung so langsam wie möglich eintreten lassen will.

3. Von der unverletzten Haut aus finden wässerige, sie nicht verändernde Arzneilösungen oder eben solche mit Fett verriebene Stoffe keinen Eingang in das Blut. Die Haut führt aber sonst nicht resorptionsfähige Substanzen bis zu den resorbirenden Schichten, wenn:

a) die betreffenden Stoffe ätzen, also die Haut zu einer Wundfläche machen;

b) die angewandten Substanzen in flüchtigen Excipienten, wie Alkohol, Aether, Chloroform etc. gelöst sind;

c) gewisse, sehr fein in Fett vertheilte Substanzen durch langes, energisches, Hautröthe erzeugendes Einreiben in die Haut gedrückt werden und hier bis zu den Kreislaufsorganen vorrücken.

4. Unterhautgewebe, seröse Häute, Muskelgewebe und die Gewebe von parenchymatösen Organen verhalten sich wie Schleimhäute. Das gesunde Hornhautgewebe resorbirt nicht. Langes Bedecktsein

desselben mit einer nicht ätzenden Arzneilösung lässt dieselbe in das Auge diffundiren — doch aus anatomischen Gründen nicht bis zum Glaskörper.

5. Respirable Gase und Dämpfe gehen von der Lunge aus in jeder beliebigen Menge in die Blutbahn über.

6. Welche Aenderungen in der Resorptionsgrösse und Resorptionsschnelligkeit auch immer an organisch erkrankten Schleimhäuten und anders gearteten kranken Geweben bestehen mögen — unabhängig hiervon hat auch für sie die Grösse und die Temperatur der resorbirenden Fläche die oben erwähnte gesetzmässige Geltung.

7. Wunden resorbiren wie Schleimhäute, auch Wunden der Hornhaut.

Nutzanwendung der Resorptionsgesetze auf die maximalen Dosen. Die maximalen Dosen galten bisher officiell nur für die Resorption vom Magen aus, jetzt auch, was bisher stets als selbstverständlich gelehrt wurde, für die Arzneiform des Klysma, Suppositorium und vielleicht der Vaginalkugeln. Ein Blick auf die vorstehende Auseinandersetzung lehrt, dass damit den thatsächlichen Verhältnissen nicht Genüge gethan wird, wie dies Lewin durch einige Beispiele erläutert.

Wer per os oder per rectum mehr als 0,02 g Sublimat oder 0,02 g Hydrargyrum bijodatum oder 0,1 g Carbolsäure oder 0,05 g Cocaïnsalz verabfolgt, kann, wenn es dem Kranken Schaden bringt, eventuell mit dem Strafrichter in Collision kommen.

Dagegen darf man ungestraft 0,5 bis 2 g Sublimat in Gestalt von 1 bis 2 Liter einer Sublimatlösung (1 : 1000 oder 1 : 2000) in den Uterus bringen.

Ungestraft darf man 0,05 bis 0,1 g Hydrargyrum bijodatum mit Jodkalium in Wasser gelöst in zerstäubter Form in den Kehlkopf bringen.

Ungestraft darf man einen oder mehrere Liter einer 1 %ig. Carbollösung, also 10 g und mehr Carbolsäure in den Pleuraraum oder die Bauchhöhle bringen.

Ungestraft darf man auch in die Urethra oder die Nase 0,1 g und viel mehr Cocaïn bringen.

Wer per os oder per rectum mehr als 0,02 g Jod oder 0,005 g Veratrin oder 0,05 g Cantharidin oder 0,2 g Tartarus stibiatus einführen lässt, kann eventuell einer Anklage wegen Körperverletzung oder fahrlässiger Tödtung entgegensehen.

Ungestraft darf man dagegen eine beliebige Menge Jodtinctur oder 0,01 g und mehr Veratrin in alkoholischer Lösung auf die Haut bringen, obschon aus alkoholischen Lösungen Gifte durch die Haut leicht und schnell aufgenommen werden. Am besten lässt sich dies darthun, wenn man auf diesem Wege Blutgifte zur Resorption bringt. (In einer demnächst erscheinenden experimentellen Untersuchung wird Lewin erweisen, dass dieser Resorptionsweg schon nach Minuten Zersetzungsproducte des Blutfarbstoffs im Blute erscheinen lässt, falls man Blutgifte angewendet hat.)

Ungestraft darf man Fructus Sabadillae, die früher zu 0,25 g maximal dosirt waren, undosirt auf den durch Kratzen in Folge von Läuseanwesenheit wund gemachten Kopf aufstreuen, obschon das Veratrin aus dieser Droge von der Wundfläche resorbirt wird.

Ungestraft darf man Spanischfliegenpflaster beliebiger Grösse auf die Haut legen, obschon ein Vielfaches der maximalen Dosis der Canthariden dabei zur Resorption kommt, und Unguentum Tartari stibiati darf man so lange auf den Schädel in Salbenform aufbringen, bis derselbe zerstört ist und dabei eine die maximale Tages- resp. Wochendosis weit übersteigende Menge in die Blutbahn eingetreten ist.

Bestraft kann werden, wer über 0,5 g Chloroform pro dosi oder 1,0 pro die, per os oder per Klysma verschreibt, und dadurch dem Kranken nachweislich Schaden zufügt.

Ungestraft darf man von der sehr viel besser resorbirenden Lunge den Dampf selbst von 80 g Chloroform eintreten lassen.

Gefährdet, angeklagt zu werden, ist Derjenige, der Jodoform zu mehr als 0,2 g innerlich oder per Klysma verordnet und den Kranken dadurch vergiftet hat.

Unbedroht ist jedoch Derjenige, der beliebig viel Jodoform in Wunden bringt, oder in den Kehlkopf einbläst.

Wissenschaftlich würden sich nach Lewin etwa folgende Feststellungen rechtfertigen: In der Resorptionsgrösse sind unter sonst gleichen Verhältnissen annähernd gleichzusetzen: Magen, Mastdarm, Uterus und Vagina, Brusthöhle, Bauchhöhle, Unterhautzellgewebe, grössere Haut- und Muskelwunden. Das Anderthalbfache der für diese Orte bestimmten Dosen ist zu rechnen für: Rachen, Kehlkopf, Nase, Urethra, Conjunctiva. Die Dosen für die Dämpfe der Inhalationsanästhetica lassen sich nicht leicht begrenzen. Daher darf aber auch bei solchen keine maximale Dose für den Gebrauch per os festgestellt werden.

Das Thema *arzneilicher Vergiftungen vom Mastdarm oder von der Scheide aus und deren Verhütung* behandelte C. Binz[1]). Das amtliche Deutsche Arzneibuch giebt in der Tabelle A eine Reihe von stark wirkenden Arzneimitteln, der folgende Worte vorgesetzt sind:

„Der Apotheker darf eine Arznei zum innerlichen Gebrauche, welche eines der untenstehenden Mittel in grösserer als der hier bezeichneten Gabe enthält, nur dann abgeben, wenn die grössere Gabe durch ein Ausrufungszeichen (!) Seitens des Arztes besonders hervorgehoben worden ist."

Gemäss dem von dem Verfasser gestellten Antrage, gemäss dem Vorschlage der Commission zur Bearbeitung des Arzneibuches aus ihrer Tagung vom Oktober 1893 und auf Antrag des Kaiserl. Gesundheitsamtes hat der Bundesrath beschlossen, dass vom 1. April 1895 jenem Satze folgender hinzugefügt wird:

„Dies gilt auch für die Verordnung eines der genannten Mittel in Form des Klystiers oder des Suppositoriums."

Es bedarf keiner Auseinandersetzung und Begründung, dass die Schleimhaut des Mastdarms den Zweck des Resorbirens nicht hat; das ist allgemein bekannt. Aber vielen Aerzten scheint es unbekannt zu sein oder es ist ihnen in Vergessenheit gerathen, dass jene Schleimhaut wohl resorbirt, wenn gelöste Körper einige Zeit auf ihr verweilen. Dieser Mangel am Festhalten des in den medicinischen Vorlesungen Gelernten wird offenbar durch die nicht seltenen Fälle von arzneilichen Vergiftungen, die vom Mastdarm aus angerichtet werden. An einigen Beispielen weist Binz nach, dass in Folge von Vergiftungen durch Abgabe zu grosser Mengen von starkwirkenden Stoffen zu Klystieren, in Deutschland drei Personen verurtheilt, in Oesterreich (wo man nach einem Fakultätsentscheid das Klystier als ein äusserliches Mittel betrachtete) zwei freigesprochen worden sind. Auch die Nothwendigkeit, die Stuhlzäpfchen (und mit diesen die Vaginalkugeln) unter strengere Controle zu stellen, wie es durch die eingangs

---

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1895, 49; Apoth. Ztg. 1895, 61; Pharm. Ztg. 1895, 61; Pharm. Centralh. 1895. 310.

erwähnte Verordnung des Nachtrages zum Arzneibuch geschehen ist, belegt Binz durch einige vorgekommene Vergiftungsfälle. Derselbe sagt am Schlusse seines Aufsatzes:

„Eine Belästigung für den Arzt wird aus dem neuen Zusatz zur Tabelle A nicht entstehen. Wer über eine gewisse Gabe starkwirkender Mittel in der Form von Klystieren oder Suppositorien glaubt hinausgehen zu müssen, braucht nur das Ausrufungszeichen hinzuzufügen. Der vom 1. April 1895 an in Deutschland geltende Zwang dazu schützt den Kranken, den Apotheker und den Arzt selber vor Verderben und Unheil und macht aller Unklarheit darüber, ob es sich hier um eine innerliche oder äusserliche Anwendung handelt, ein Ende.

Für die Einspritzungen starkwirkender Mittel in die Harnblase, die Gebärmutter und in andere natürliche oder künstliche Höhlungen dürfte dieselbe Vorsicht anzuwenden sein. Wegen der Mannigfaltigkeit der hier möglichen Verhältnisse schien es jedoch nicht angezeigt, schon jetzt eine allgemeine Bestimmung darüber zu treffen. Der neue Zusatz zu der Tabelle A des Arzneibuches wird auch die Wirkung haben, die Vorsicht der Aerzte auf dem ganzen Gebiete solcher Einspritzungen, Berieselungen u. s. w. zu schärfen."

Auch L. Lewin [1]) hat sich über dasselbe Thema in folgender Weise ausgesprochen:

„Die Maximaldosen gelten nicht nur für die per os eingeführten Arzneimittel, sondern auch für Klystiere, Suppositorien und Vaginalkugeln. Ich werde demnächst erörtern, dass diese merkwürdigerweise erst jetzt codificirte, selbstverständliche und von jeher in der pharmakologischen Vorlesung den Zuhörern eingeprägte Bestimmung noch ungenügend ist. Die Dämpfe, die in die Lungen eintreten, werden mindestens so gut wie der wirksame Stoff eines Klysma resorbirt. Deswegen ist es ein Nonsens, Chloroform mit 0,5 g maximal zu dosiren und zu gestatten, dass zur Narkose jede beliebige Menge verwendet wird. Entweder Dosirung für beide und andere Resorptionsstätten oder gar keine!"

(Werden sonach Klystiere, Suppositorien und Vaginalkugeln hinsichtlich der Resorption der zugesetzten Arzneimittel als innerliche Arzneiformen betrachtet, so dürfte das Publicum dieselben doch nach wie vor als äusserliche ansehen, indem nur das als innerlich gilt, was heruntergeschluckt wird und also in den Magen gelangt. Es folgt daraus, dass der Apotheker die Klystiere in den bekannten sechseckigen Flaschen, mit rother Signatur versehen, abzugeben hat. Redaction der Pharm. Centralh.).

Nach einer Verfügung (19. März 1895) ist für Bayern bestimmt worden, dass bei allen Stoffen und Präparaten, für welche in der Tabelle A zum Arzneibuch eine *Höchstgabe* angegeben ist, diese in leserlicher und deutlicher Schrift auch *auf* den betreffenden *Standgefässen* der Officin anzubringen ist.

*Tropfengewicht flüssiger Arzneimittel.* Fr. Eschbaum [2]) hat sich eingehend mit der Erforschung der Frage beschäftigt, ob es überhaupt möglich ist, von ein und derselben Flüssigkeit immer

1) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, 269. 2) ebenda 363; Apoth. Ztg. 1895, 408; Pharm. Centralh. 1895, 336.

Tropfen von gleicher Grösse zu erhalten. Für die Grösse und Schwere eines Tropfens sind bestimmend:

1. Die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Glas. Eine bestimmte Grösse des Tropfens einer Flüssigkeit kann durch eine bestimmte Form des Flaschenhalses nicht erzeugt werden, weil die grössere oder geringere Füllung der Flasche wesentliche Abweichungen zur Folge hat. Tropfen von gleicher Schwere erhält man aus einer Bürette. Je spitzer das Tropfende der Bürette ist, um so kleiner fallen die Tropfen aus, mit zunehmender Dicke wächst die Grösse der Tropfen; aber nur der äussere Umfang der Abflussstelle bedingt die Grösse der Tropfen. (Eine Ausnahme macht Quecksilber, bei dem einzig die lichte Weite der Abflussstelle für die Grösse der Tropfen entscheidend ist.) Um zu zeigen, wie die Grösse der Tropfen mit dem äusseren Durchmesser der Abflussstelle steigt, giebt Eschbaum folgende Zusammenstellung:

| äusserer Durchmesser der Abflussstelle | 1 Tropfen wiegt |
|---|---|
| 0,67 mm | 0,0134 g |
| 1,39 „ | 0,0262 „ |
| 2,89 „ | 0,0492 „ |
| 3,07 „ | 0,0522 „ |
| 4,17 „ | 0,0690 „ |
| 6,56 „ | 0,1000 „ |
| 8,32 „ | 0,1260 „ |
| 14,90 „ | 0,2250 „ |

2. Die Cohäsion der Flüssigkeit selbst. Die Cohäsion der verschiedenen Flüssigkeiten schwankt sehr; sie ist bei Wasser am grössten, dann folgen Glycerin, Alkohol, Aether. Es wiegen z. B. je 50 Tropfen aus einer Röhre von 6,56 mm äusserem Durchmesser bei 15° von

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . | 5,00 g |
| Glycerin . . . . | 3,90 „ |
| absol. Alkohol . . | 1,54 „ |
| Spiritus . . . . | 1,70 „ |
| verd. Spiritus . . | 1,87 „ |
| Aether . . . . | 1,22 „ |

Die Cohäsion einer Flüssigkeit wird geändert durch die Temperatur; nach Eschbaum ist dieser Factor bei kleinen Unterschieden jedoch so gering, bez. wird er durch die gleichfalls erfolgende Ausdehnung oder Zusammenziehung der Abflussstelle wieder ausgeglichen, dass in der Praxis dieser Punkt unbeachtet bleiben kann. Durch Auflösen von Stoffen in einer Flüssigkeit wird deren Cohäsion meistentheils verringert. Die Tropfen der Lösung sind daher kleiner als die der ursprünglichen Flüssigkeit. Die Cohäsion nimmt dabei fast umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte ab, so dass das absolute Gewicht des Tropfens einer Salzlösung fast gleich ist dem der ursprünglichen Flüssigkeit. — Um die jetzige falsche Tropfendosirung rationell zu gestalten, macht Eschbaum folgende Vorschläge: „Als Einheit werde eine Pipette angenommen, deren Endtheil einen äusseren Durch-

messer von 6,56 mm hat. Aus einer solchen kommen auf 1 g destillirtes Wasser zehn Tropfen, auf 1 g Tincturen, die mit verdünntem Weingeist bereitet sind, 26 Tropfen. Mit einer Bürette mit einem Endtheil von 6,56 mm Durchmesser ist untenstehende Tabelle ausgearbeitet. Obwohl ihm eine Pipette mit Gummihütchen für den Patienten das zweckmässigste zu sein scheint, ist Eschbaum doch von der Pipette abgekommen, weil sie in der Hand des Laien für vorliegende Zwecke nicht brauchbar ist. Es gerathen sehr leicht Luftblasen in die Tropfen, wodurch dieselben in ihrem Volumen und Gewicht wesentlich geändert werden. Für den Laien dürfte sich am besten folgende einfache Tropfvorrichtung eignen: Ein gewöhnliches Arzneiglas (30 bis 60 cc) wird mit einem gewöhnlichen Korkstopfen verschlossen, der in einer Bohrung eine $2^1/_2$ bis 3 cm lange Röhre trägt. Letztere ist aus dickwandigem sogenannten Thermometerglas hergestellt. Sie schliesst am spitzeren Ende des konischen Korkes mit diesem ab, am dickeren nach aussen reichenden Korkende steht sie etwa 1 cm vor. An dem mit der Korkenfläche abschliessenden Ende ist die Glasröhre so abgeschmolzen, dass nur eine sehr kleine Oeffnung bleibt. Am anderen vorstehenden Theil ist sie gar nicht oder doch nur so wenig abgeschmolzen, dass soeben die scharfen Ränder verschwinden. Dieses Ende soll einen Umfang haben, dessen Durchmesser 7 bis $7^1/_2$ mm misst. Die Flasche darf höchstens bis zur Hälfte mit dem Medicament gefüllt sein. Beim Abtropfen kehrt der Patient die Flasche um und legt alsdann die Handfläche um dieselbe. Durch die durch die Handwärme erfolgte Ausdehnung der Luft gelangt die Flüssigkeit langsam tropfenweise heraus. Ein gutes Tropfglas muss so beschaffen sein, dass es umgekehrt noch nicht tröpfelt, sondern erst wenn die Hand um die Flasche gelegt wird. Eine von Eschbaum gegebene Tabelle ist mit einer feststehenden Bürette ausgearbeitet, deren Endtheil einen Durchmesser von 6,56 mm hat. Für den praktischen Gebrauch ist ein etwas dickeres Glas von 7 bis $7^1/_2$ mm äusserem Durchmesser bestimmt, da durch mancherlei Umstände die Tropfen kleiner ausfallen, zum Beispiel werden dieselben bei zitternder Hand mehr oder weniger abgerissen und dadurch kleiner." — Für die Apotheke wird es immer erstrebenswerth sein, dass nichts nach Tropfen abgezählt, sondern alles gewogen wird; auch ein Tropfglas, welches stets gleichschwere Tropfen liefert, ist für den Apothekenbetrieb nur in höchst beschränktem Maasse brauchbar. Manche Arzneimittel werden nie oder doch höchst selten nach Tropfenzahl verordnet, für manche Arzneimittel, wie Ricinusöl, Glycerin, Copaivabalsam, Perubalsam (für welche in der Tabelle auch die Tropfenzahl angegeben ist), ist wegen ihrer Schwerflüssigkeit ein Tropfglas praktisch nicht verwendbar. Der Apotheker kann ja doch auch nicht für alle die jemals nach Tropfen verschriebenen Arzneimittel ausser dem Standgefäss noch ein damit gefülltes Tropfglas halten, und ein jedesmaliges Einfüllen des Arzneimittels in das Tropfglas mit dem

nachherigen Wiederausfüllen, Reinigen des Tropfglases, Trocknen, dürfte Vielen so umständlich erscheinen, dass sie von vornherein darauf verzichten. Trotzdem sind die in der Tabelle gegebenen Zahlen sehr interessant; wir beschränken uns aber aus den vorstehend angegebenen Gründen mit einer kleinen Auswahl derselben.

Tropfentabelle

zum Gebrauch für das oben beschriebene Tropfglas mit einem Tropfende von 7 bis 7,5 mm äusserem Durchmesser.

| | 1 Gramm = Tropfen |
|---|---|
| Acetum | 13 |
| Acidum carbolicum liquefactum | 18 |
| — hydrochloricum | 11 |
| — — dilutum | 10 |
| — phosphoricum | 10 |
| — sulfuricum dilutum | 10 |
| Aether | 41 |
| — aceticus | 30 |
| — bromatus | 29 |
| Amylenum hydratum | 31 |
| Amylium nitrosum | 33 |
| Aqua Amygdalarum amar. | 19 |
| — chlorata | 10 |
| — destillata | 10 |
| Brom | 17 |
| Chloroform | 26 |
| Extracta narcotica soluta, je nach der Consistenz des Extractes | 17—20 |
| Formaldehydum solutum | 16 |
| Glycerinum | 13 |
| Kreosotum | 19 |
| Liquor Ammonii anisatus | 27 |
| — — caustici | 11 |
| Liquor Ferri subacetici | 12 |
| — — sesquichlorati | 9 |
| — Kalii arsenicosi | 15 |
| Mixtura sulfurica acida | 25 |
| Oleum Amygdalarum | 20 |
| — Anisi | 20 |
| — Carvi | 21 |
| — Caryophyllorum | 20 |
| — Cinnamomi | 21 |
| — Citri | 26 |
| — Crotonis | 24 |
| — Menthae piperitae | 24 |
| — Olivarum | 21 |
| — Sinapis | 22 |
| — Terebinthinae rect. | 27 |
| Paraffinum liquidum | 23 |
| Paraldehyd | 27 |
| Sirupus Ferri jodati | 10 |
| Spiritus | 29 |
| — aethereus | 31 |
| — Aetheris nitrosi | 29 |
| — camphoratus | 26 |
| — dilutus | 27 |
| Tincturae (mit Spiritus bereitet) | 29 |
| — (mit Spiritus dilutus bereitet) | 26 |

| | 1 Gramm = Tropfen |
|---|---|
| Tinctura Ferri acetici aeth. | 26 |
| — — chlorati aeth. | 30 |
| — — pomata | 14 |
| — Jodi | 29 |
| — Moschi | 21 |
| — Opii benzoica | 26 |
| — — crocata | 21 |
| — — simplex | 21 |
| — Rhei aquosa | 14 |
| — — vinosa | 17 |
| — Strophanthi | 26 |
| — Strychni | 26 |
| — Valerianae | 26 |
| — — aether. | 30 |
| Vinum camphoratum, Colchici, Condurango, Ipecacuanhae, stibiatum | 17 |

Wichtig und sehr beachtlich erscheint, was Eschbaum am Schlusse seiner Arbeit sagt: „Für den Arzt ist es nach diesen Feststellungen nothwendig, sich entweder nach der Tabelle über die Verhältnisse zwischen Gewicht und Tropfen zu orientiren oder, was vorzuziehen ist, stets nach absolutem Gewicht zu verschreiben". Der Apotheker wird nach der Tabelle, die Eschbaum noch für gemischte Stoffe ausarbeiten will, die Dosis in Tropfenzahl auf dem Etikett vermerken, z. B. Morphin. hydrochlor. 0,1, Aquae 20,0. S. zweistündlich 1 g in guttis. (Das Flaschenetikett würde lauten: zweistündlich 10 Tropfen.) — Morphin. hydrochlor. 0,1, Aquae Amygd. am. 20,0. S. zweistündlich 1 g in guttis. (Das Flaschenetikett würde lauten: zweistündlich 19 Tropfen.) — Schliesslich sei noch bemerkt, dass durch vorliegende Arbeit in erster Linie eine Basis für die Tropfendosirung gegeben sein soll, und dass die Tabelle für Tropfgläser anderen Umfangs nur umgerechnet zu werden braucht. So sind für ein Tropfglas mit ca. 3,1 mm Durchmesser die Zahlen nur zu verdoppeln. Dass bei schneller Hantirung kleine Differenzen entstehen, braucht nicht erst hervorgehoben zu werden. Dieselben sind aber auf absolutes Gewicht berechnet ohne Belang.

Zur *Volumbestimmung pulveriger Präparate*, welche durch eine Forderung der österreichischen Pharmakopöe angeregt worden ist, verfährt Glücksmann folgendermaassen: Er nimmt ein kleines rundes Messgefäss von etwa 2 dcm Höhe und $1^1/_2$ cm Durchmesser, welches vom flachen Boden aus mit genauer Cubikcentimetertheilung versehen ist. Dasselbe wird mit einer gewogenen Menge des Pulvers mit Hülfe eines Trichters aus schwarzem Glanzpapier beschickt und so lange mässig gegen eine nicht ganz unelastische Grundlage durch eigene Schwere fallen gelassen, bis nach 1 bis 2 Min. das Volumen keine Verminderung mehr erleidet. Zusammengeballtes Pulver muss natürlich durch Sieben oder Zerreiben gleichförmig gemacht werden. Dividirt man die Anzahl der beobachteten Cubikcentimeter durch das Grammgewicht des

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1895, 214.

verwendeten Pulvers, so erhält man als Quotienten eine Zahl, die Verf. als „relatives Volumen“ bezeichnet. Selbstverständlich erhebt das für die Praxis bestimmte Verfahren keinerlei Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit. Mit Hülfe dieser volumetrischen Methode kann man die Herkunft eines Präparates controliren. So z. B. zeigt Calcium carbonicum, aus reinem Calcit selbst pulverisirt, das relative Volum 0,6; das Handelspräparat (Calcium carbon. praecipitatum) 1,2 und Präparate, aus salz- und salpetersaurer Lösung selbst heiss gefällt, 1,1. Noch auffälliger sind die Resultate bei Ferrum reductum, wo Verfasser für das selbst dargestellte Präparat das relative Volumen 0, 88 findet, während Präparate des Handels nur 0,44 und 0,38 zeigen. Diese Thatsache veranlasst den Verfasser, die letztgenannten Präparate für Gemenge von Ferrum reductum und Ferrum pulveratum (relatives Volum 0,31) zu erklären, besonders da dieselben in ihrer Farbe etc. nicht den Anforderungen des Deutschen und österreichischen Arzneibuchs entsprechen. (S. weitere Mittheilungen unter Eisen). Ebenso zeigen die verschiedenen Handelssorten von Hydrargyrum chloratum mite, Hydrargyrum oxydatum etc. ein solch verschiedenes relatives Volumen, dass sich diese Methode zur Identitätsprüfung officineller Präparate empfehlen dürfte.

Ueber die *Zersetzungen neuer Arzneimittel durch chemische und physikalische Agentien* hat Fr. Moeck[1]) eine Arbeit veröffentlicht. Soweit es sich um die Verträglichkeit einzelner Arzneimittel untereinander und um die Zersetzungen, welche bei Bereitung ungenügend durchdachter Rezeptformeln eintreten können, handelt, wollen wir das Wichtigste aus jener Arbeit kurz wiedergeben: Jodtrichlorid zersetzt sich schon theilweise in wässriger Lösung. Die alkoholische Lösung bildet bald Chloral und Essigäther. Ammoniak bildet Jodstickstoff, Alkalien fällen Jod. Mit den meisten organischen Verbindungen zersetzt sich das Jodtrichlorid unter Abspaltung von Jod und Cl. — Hydroxylamin. hydrochloric., ist in freiem Zustande sehr unbeständig, zu Explosionen geneigt. Man darf desshalb mit der Base keine Körper zusammenbringen, welche sich mit der etwa frei werdenden Salzsäure vereinigen z. B. Alkalien. Man bewahrt das Präparat am besten über Chlorcalcium auf. — Osmiumsäure wird in wässriger Lösung durch Alkohol und andere organische Verbindungen reducirt und unter dem Einfluss des Lichtes geschwärzt. Das vor Licht und Luft zu schützende Kaliumsalz zersetzt sich mit Säuren unter Abscheidungen von Osmiumtetrahydrat. — Natriumtellurat scheidet bei Gegenwart von Säuren durch den Einfluss reducirender Mittel Tellur ab. Nur die Alkalitellurate sind in Wasser löslich. — Hydrargyrum oleïnic. darf nicht über 66° erhitzt werden, da es sich sonst zersetzt. Licht und Luft zersetzen das Präparat ebenfalls, auch

1) Bullet. of Pharm. 1895, IX, 206; Apoth. Ztg. 1895, 779; Pharm. Ztg. 1895, 803.

freie Oelsäure. Je höher der Quecksilbergehalt in den einzelnen Oleaten, um so grösser ist ihre Beständigkeit. — Basische Wismuthphenolate werden durch Säuren in die entsprechenden Wismuthsalze und Phenole zersetzt. — Dermatol wird durch heisse verdünnte Mineralsäuren unter Abscheidung von Gallussäure zersetzt. — Alumnol darf nicht mit $NH_3$ zusammengebracht werden. Es würde sich Aluminiumhydrat ausscheiden. — Ichthyol wird durch Alkalihydrate und Carbonate zersetzt. Auch mit stark alkoholischen Präparaten und Säuren ist es unverträglich. — Thiol wird aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure, Natriumchlorid oder -Sulfat, auch durch Salze der alkalischen Erden und der Schwermetalle, ebenso durch Alkohol und Aetheralkohol ausgefällt. — Acetanilid darf nicht längere Zeit mit Spir. aeth. nitrosi zusammengebracht werden. Mit Antipyrin bildet es eine klebrige, feuchte Masse, mit Natriumsalicylat ein rothgelbes Pulver. Mit Brom- und Jodsalzen bildet es in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Verbindungen. — Exalgin verflüssigt sich mit Salicylsäure, mit Natr. salicylic. dagegen nicht. Pyoktannin. coeruleum verträgt sich weder mit Sublimat noch mit Alkalien. Wässrige Lösungen sind nicht haltbar und müssen in dunklen Gläsern aufbewahrt werden. — Pyoktannin. flav. zersetzt sich in wässriger Lösung, wenn diese über 70° erhitzt wird. — Methylenblau wird durch alle reducirenden Mittel in wässriger Lösung entfärbt, nimmt aber sehr bald durch Sauerstoffaufnahme die frühere Farbe wieder an. — Aseptol soll sich in sehr verdünnter Lösung zu der medicinisch unwirksamen Paraphenolsulfosäure umsetzen. — Sozojodolnatrium ist in wässriger Lösung nicht beständig. — Phenacetin wird durch starke Säuren und Alkalien zersetzt. Mit Salicylsäure verrieben bildet es eine halbflüssige Masse. — Jodophenin spaltet unter Einfluss des Wassers Jod ab. — Phenocollum hydrochloric. wird durch Alkalihydrate, Carbonate und durch Piperazin zersetzt. — Tumenolsulfonsäure wird aus der wässrigen Lösung durch Mineralsalze gefällt. Als starkes Reductionsmittel darf sie mit Quecksilber-, Eisen- und anderen Metallsalzen nicht zusammengebracht werden. — Pental ist an einem kühlen Orte aufzubewahren. — Bromoform ist am besten, auch in Mixturen, in braunen Flaschen zu dispensiren. — Dijodoform, zersetzt sich unter Abscheidung von Jod am Licht. — Amylenhydrat trübt sich beim Erwärmen und muss in Folge seiner hygroskopischen Eigenschaften sorgfältig aufbewahrt werden. — Formaldehyd verträgt sich nicht mit $NH_3$, Alkalibisulfiten und Phenylhydrazin. Es reducirt alkalische Silber- und Kupfersalze. — Chloralammonium wird in heisser wässriger Lösung in Chloroform und ameisensaures Ammonium zersetzt. — Chloralimid wird durch Mineralsäuren zersetzt. — Chloralformamid zersetzt sich in wässriger Lösung schon beim Erhitzen, reducirt Silbernitrat und bildet mit Alkalien Chloroform und ameisensaures Ammonium. — Methylal und Sulfonal erfordern keine be-

sondere Aufmerksamkeit. — Urethan wird durch Alkalien zersetzt, ebenso auch freies Jod bei Gegenwart von Alkalien. Mit Aldehyden bildet es Condensationsproducte. — Chloralurethan wird durch kochendes Wasser zersetzt. Alkoholische Lösungen werden durch Wasser gefällt. — Euphorin wird beim Verreiben mit Antipyrin teigförmig. Zusatz von Zucker hebt diese Eigenschaft auf. — Diuretin wird in wässriger Lösung durch alle Säuren, selbst durch die Kohlensäure der Luft, in Theobromin usw. zersetzt. Es muss vor der atmosphärischen Luft geschützt aufbewahrt werden und verträgt sich nicht mit Bicarbonaten, Boraten und Phosphaten.

*Thioessigsaures Ammonium* als *Ersatz des Schwefelwasserstoffs* bei der qualitativen Analyse, wird von Schiff und Taruggi[1]) empfohlen.

Da sich der *Ersatz des Schwefelammoniums* durch Ammoniumthioacetat nicht bewährt hat, schlägt Taruggi[2]) *Ammoniumferricyanid* vor.

Eschbaum[3]) äusserte sich über eine von Salzer kund gegebene Ansicht, wonach dieser die durch Alkohol entstehende *Farbenveränderung des Lackmusfarbstoffes* auf im Alkohol gelöste Kohlensäure zurückführt. Nach Eschbaum ist Kohlensäure im Alkohol in nachweisbaren Mengen jedoch nicht enthalten, denn dieser giebt mit Barytwasser keine Reaction. Auch verhält sich das Destillat von Alkohol, der mit metallischem Natrium versetzt war, ebenso wie anderer Alkohol zu Lackmusfarbstoff. Ferner wird eine wässerige Lackmuslösung durch Einleiten von Kohlensäure nicht violett gefärbt. Hiernach könne die Kohlensäure nicht als die Ursache der Verfärbung des Lackmusfarbstoffes angesehen werden.

Th. Salzer[4]) will seine Aeusserung so verstanden wissen, dass nicht die in Weingeist gelöste, sondern umgekehrt die durch Weingeist verdrängte Kohlensäure die Ursache der Farbenveränderung sei.

Das *Luteol*, ein von Autenrieth[5]) mit Hülfe der Phosphorpentachloridreaction erhaltenes Chinoxalinderivat, kann als *Indicator bei alkali- und acidimetrischen Bestimmungen* Verwendung finden. Es hat seinen Namen in Folge der Eigenschaft, sich mit Alkali intensiv gelb zu färben, sowie durch seine Zugehörigkeit zu den Phenolen. Zu seiner Darstellung werden die alkoholischen Lösungen von m-Aethoxyphenylendiamin und Benzil zum Sieden erhitzt; der entstehende Niederschlag von Aethoxydiphenylchinoxalin wird mit Phosphorpentachlorid bei 70—90° zusammengeschmolzen und liefert dabei Aethoxychlordiphenylchinoxalin oder Luteol. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen, wolligen, gelblich gefärbten Nadeln. In Wasser ist es unlöslich, schwer

1) L'Orosi 1894, Dec.; Apoth. Ztg. 1895, 98. 2) L'Orosi 1895, 227; Pharm. Centralh. 1895, 661. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1895. 4) Apoth. Ztg. 1895. 5) Archiv der Pharmacie 1895, 43.

löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sowie in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit kirschrother Farbe auf, aus welcher Lösung es durch viel Wasser als gelblich weisser Niederschlag ausgefällt wird. In verdünnten Mineralsäuren ist es unlöslich. Von Kali- und Natronlauge, Ammoniak und Alkalicarbonaten wird es schon in der Kälte mit intensiv gelber Farbe zu den entsprechenden Salzen gelöst. Der Farbenwechsel aus saurer in alkalische Lösung oder umgekehrt ist scharf und tritt selbst bei Titration mit $^1/_{10}$-Normallösungen auf den Tropfen ein, dabei ohne den lästigen Farbenübergang. Zur Herstellung der Indicatorflüssigkeit löst man 1 g Luteol in 300 cc reinem Alkohol auf; von dieser Lösung verwendet man bei Titrationen drei bis höchstens acht Tropfen.

Bei Prüfung der *Empfindlichkeit der Reagenspapiere von E. Dieterich* wurden von einem ungenannten Verfasser[1]) bei einfacher Verdünnung folgende Zahlen erhalten:

| | HCl | KOH |
|---|---|---|
| Blaues Lackmuspapier | 50,000 | — |
| Rothes „ | — | 20,000 |
| Curcumapapier | — | 18,000 |
| Rothes Alkannapapier | — | 25,000 |
| Blaues „ | 80,000 | — |
| Blauholzpapier | — | 35,000 |
| Malvenblüthenpapier | 13,000 | 800 |
| Klatschrosenpapier | 25,000 | 15,000 |
| Hollunderbeerenpapier | — | 5,000 |
| Kreuzbeerenpapier | — | 15,000 |
| Cochenillepapier | 10,000 | — |
| Phenolphtaleïnpapier | — | 20,000 |
| Tropaeolinpapier | 15,000 | — |
| Congoroth | 3.000 | — |

Zur *Darstellung von empfindlichem Ferricyankaliumpapier* darf nur vollständig reines, ungeleimtes Papier verwendet werden. Dasselbe braucht nicht rein weiss zu sein, darf aber weder Chloride, noch sonst irgend welche Chemikalien enthalten. Die Lösungen, womit es getränkt wird, sind folgende: Eine Lösung von 5,8 g Ferro-Ammon. citricum in 30 cc destillirtem Wasser, 4,3 g Kaliumferricyanid in 10 cc Wasser und 5 g Kaliumdichromat gelöst in Wasser q. s. Diese drei Lösungen müssen mit besonderer Sorgfalt hergestellt werden, damit sie vollkommen staubfrei sind. Am besten wäscht man kurz vor der Verwendung der einzelnen, nur in krystallinischem Zustande brauchbaren Chemikalien dieselben noch schnell einmal mit wenig destillirtem Wasser ab. Zur Herstellung des Papiers mischt man die Lösungen, filtrirt schnell und trägt die Flüssigkeit mit einem breiten Pinsel auf das Papier auf. Mit einer weichen Haarbürste werden zuletzt etwaige Streifen beseitigt, das Papier schnell getrocknet und vor Licht- und Luftabschluss aufbewahrt. Auch das Auftragen der Flüssigkeit darf nicht im directen Lichte geschehen. Am zweckmässigsten nimmt man die Herstellung des Papiers Abends bei Gaslicht

1) Pharm. Post 1895, No. 1.

vor. Zur besseren Haltbarkeit des Papiers empfiehlt sich entweder ein Zusatz von Dextrin zu der oben genannten Lösung oder die vorherige Behandlung mit einer 1 %igen Stärkelösung [1]).

Zur *Einstellung von Normalsäuren* verwenden Perman und John [2]) Borax und zwar erfordert 1 Mol. desselben gerade 1 Mol. Schwefelsäure, wobei sich Natriumsulfat bildet und Borsäure frei wird. Als Indicator darf weder Phenolphthaleïn noch Lackmus gebraucht werden. Die Anwendung soll vor Ammoniak und Alkalihydraten den Vorzug haben, dass Boraxlösungen sich lange Zeit unverändert halten, von atmosphärischer Luft nicht verändert werden, das Glas der Gefässe nicht angreifen und eine sehr scharfe Endreaction geben; auch lässt sich Borax leicht rein darstellen.

Wie Droop-Richmond [3]) mittheilt, ist die Methode nicht neu, sondern bereits von Rimbach vor Jahren angegeben worden.

F. T. Plimpton und F. C. Chorley [4]) empfehlen die Darstellung des *Baryumthiosulfats — zur Titerstellung der Jodlösung* — durch Mischen von 40 g Baryumchlorid und 50 g Natriumthiosulfat gelöst in je 300 cc Wasser. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen bei 30° getrocknet. Zum Zweck der Titerstellung wird eine abgewogene Menge des Salzes mit Wasser angerieben und so lange unter stetem Umrühren Jodlösung zugesetzt, bis dasselbe gelöst ist, und zuletzt Stärkelösung als Indicator benutzt. Die Methode wird empfohlen des hohen Molekulargewichts des Barymsalzes halber, und weil das Präparat leicht rein darzustellen und das Ende der Probe, durch das schrittweise Verschwinden der Krystalle, besonders bequem zu beobachten ist.

Die Reactionsvorgänge bei der *Titration mit Kaliumpermanganat* in saurer Lösung behandelt L. Storch [5]). Nach seiner Ansicht verläuft der Oxydationsprocess in zwei Phasen. In der ersten bildet sich aus Permanganat ein Salz des Mangandioxyds bezw. Sesquioxyds, und in der zweiten werden diese erst in ein Salz des Manganoxyduls verwandelt. Bedingung ist nur, dass die zweite Phase mindestens ebenso rasch verläuft wie die erste.

### Chemische Apparate [6]).

Für die *geaichten chemischen Messgeräthe* ist nach einem Erlass der Kaiserlichen Normal-Aichungscommission als Einheit das wahre [7]) Liter zu Grunde gelegt; bisher galt für Messgeräthe nur das Mohr'sche [8]) Liter. Um Verwechselungen vorzubeugen, macht es sich nöthig, für beide nunmehr gebräuchlichen Maasse: das wahre Liter und das Mohr'sche Liter verschiedene

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, 1324. 2) Chem. News 1895, 296. 3) Chem. Ztg. 1895, 238. 4) Proc. Chem. Soc. 1895, 38. 5) Chem. Ztg. 1895, 1010. 6) s. auch Abschnitt „Nahrungs- u. Genussmittel u. s. w.“ 7) Ein wahres Liter = 1000 Gramm Wasser von 4° C. gewogen im luftleeren Raume. 8) Ein Mohr'sches Liter = 1000 Gramm Wasser von 15° C. unter dem Einfluss atmosphärischer Luft gewogen. Ein wahres Liter wiegt bei 15° C. bei einem Barometerstand von 760 mm, in atmosphärischer Luft von 15° C. gewogen, nur 998,07 Gramm.

Bezeichnungen zu benutzen. Man bezeichnete bisher Mensuren und Messcylinder mit: „Gramm aqua dest. 15° C.", Büretten und Pipetten aber mit „cc". Es werden nun für die Folge alle nach Mohr'schem Maass justirten Geräthe mit „Gr. oder Gramm aqua dest. 15° C." bezeichnet, und nur die Instrumente, welche nach dem wahren Maass justirt sind, erhalten die Bezeichnung: „cc oder L 15° C." Bei letzteren sind die Füllungen so bemessen, dass sie bei einer Gebrauchstemperatur von 15° C. richtig sind[1]).

Zur Vermeidung von Trichtern und zur leichteren Füllung von Büretten hat Oertel[2]) eine sogen. *Trichterbürette* in Vorschlag gebracht.

Ein neuer *Bürettenhalter*, der die ganze Scala der Bürette jederzeit frei sichtbar lässt, wird nach Angaben von L. L. de Koninck[3]) von der Firma Dr. Peters und Rost in Berlin N. hergestellt.

Eine sogenannte *Revolverpipette zum Abmessen bestimmter Mengen von Flüssigkeiten* hat A. Stutzer[4]) construirt in dem Bestreben, bestimmte Mengen von Titrirflüssigkeiten schnell abzumessen, ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit und ohne den Arbeitenden zu ermüden. Die Revolverpipette ist gesetzlich geschützt und wird durch Karl Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn, geliefert.

Eine sich *selbst einstellende Messpipette* zum Abmessen grösserer Reihen von gleich grossen Mengen einer und derselben Flüssigkeit hat John Sebel[5]) construirt.

Eine *automatische Pipette* hat E. Greiner[6]) in New-York in den Handel gebracht.

Eine *Pipette für Handels- und Fabriklaboratorien* nach J. C. Boot[7]) ist zu beziehen von Christ. Kob & Co. in Stützerbach.

Zur genauen *Erkennung der Endreaction* bei maassanalytischen Arbeiten, sowie zur Beobachtung sehr feiner Niederschläge oder qualitativer Reactionen hat A. Lupp[8]) einen *Beleuchtungsapparat* construirt, welchen Max Kähler & Martini in Berlin anfertigen.

Fr. Hugershoff in Leipzig bringt ein *Becherglas mit Helm* in den Handel, welches in Fällen, wo Säuren abgedampft werden, sehr gute Dienste leistet. Besonders bequem ist der Apparat bei quantitativen Arbeiten, da er mit dem luftdicht eingeschliffenen Helm nach beendigter Destillation leicht auf jeder Waage gewogen werden kann[9]).

*Erlenmeyer-Kolben mit rundem Boden und weitem Halse* em-

1) Illustr. Catalog von Dr. Hermann Rohrbeck (Firma J. F. Luhme & Co.) in Berlin, 1895/96. 2) Chem. Ztg. 1895, 61; Pharm. Ztg. 1895, 522. 3) Chem. Ztg. 1895, 1657; Pharm. Ztg. 1895, 736 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1895, 714 (Abbildg.). 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, No. 11; Pharm. Ztg. 1895, 445 (Abbildg.). 5) Pharm. Centralh. 1895, 156 (Abbildg.). 6) ebenda 715 (Abbildg.). 7) Durch Chem. Centralbl. 1895, 17; Pharm. Ztg. 1895, 736 (Abbildg.). 8) Chem. Industr. 1895, 18; Pharm. Centralh. 1895, 156 (Abbildg.). 9) Pharm. Ztg. 1895, 810 (Abbildg.).

pfiehlt auf Anregung von Joh. Walter die Firma Dr. Peters u. Rost in Berlin N. Die neuen Kolben vereinigen die Vorzüge der Erlenmeyer- mit denen der Rundkolben. Sie gestatten das leichte Entleeren und Reinigen bei breiig oder schmierig werdenden Substanzen, oder solchen, die Niederschläge absetzen, und ermöglichen das genügende Eintauchen eines Thermometers bezw. Rührers auch bei kleinen Flüssigkeitsmengen [1]).

Zur *Reinigung von Reagensgläsern* mittels concentrirter Schwefelsäure, wie es sich in bacteriologischen Laboratorien nöthig macht, haben Dr. Peters u. Rost in Berlin-N. nach Angabe von Jos. Walter ein Gefäss aus Thon mit Deckel construirt, welches einen durchlöcherten Einsatz zur Aufnahme der Reagensgläser enthält. Hat die Schwefelsäure genügend eingewirkt, so lässt man dieselbe durch einen nahe am Boden befindlichen Hahn ablaufen, hebt den Einsatz mit den Reagensgläsern heraus und spült die Gläser mit Wasser aus [2]).

Die Beurtheilung der Widerstandsfähigkeit der Glasgefässe gegen Alkalien bezw. die *Erkennung fehlerhaft zusammengesetzter Glassorten* lässt sich nach Kissling [3]) leicht folgendermaassen ausführen. Bewahrt man in solchen Gläsern eine verdünnte alkoholische Natronlösung, so macht sich einerseits sehr bald eine Ausscheidung von Natriumsilicat, andererseits eine schnelle Abnahme des Titers bemerklich. Lässt man die Gefässe einen oder einige Tage mit der alkohol. Natronlösung in Berührung und tritt keine Trübung ein, so entspricht das Glas den berechtigten Ansprüchen.

*Neue Filter* sind von der Firma Karl Franke in Wien I in den Handel gebracht worden [4]). Das *Böhm'sche patentirte Handfilter* eignet sich für Tincturen, Säfte, Liköre, fette Oele u. s. w. Bei der Filtration von fetten Oelen ist die Filtermasse mit Oel aufzuweichen.

Die Firma Carl Schleicher u. Schüll in Düren beschäftigt sich mit Versuchen, *Filter aus reinem Asbest*, für Glastrichter passend, herzustellen, welche zur Filtration starker Säuren und alkalischer Laugen sowie für gewisse analytische Bestimmungen Verwendung finden sollen [5]).

Eine *Vorrichtung zum raschen Filtriren* giebt George A. James in Scientific. Americain [6]) an.

Das *Filtrirgestell* von Ph. Stenger [7]) besteht aus einem von der Decke herabhängenden Bügel, welcher zwei Querstäbe mit je einem Ring in der Mitte trägt. In den unteren Ring wird der Trichter mit dem Filter gesetzt, in den oberen die Flasche mit der zu filtrirenden Flüssigkeit umgekehrt gestürzt, so dass die

1) Chem. Ztg. 1895, 2041; Pharm. Centralh. 1895, 714 (Abbildg.). 2) Chem. Ztg. 1895, 2041; Pharm. Ztg. 1895, 736 (Abbildg.). 3) Chem. Ztg. 19, 1682, 1895. 4) Pharm. Ztg. 1895, 735 (Abbildg.). 5) Pharm. Centralh. 1895, 574. 6) Pharm. Ztg. 1895, 147 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1895, 94 (Abbildg.). 7) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 90; Apoth. Ztg. 1895, 113 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 104 (Abbildg.).

Flaschenöffnung sich noch unterhalb des Filterrandes befindet. Entsprechend dem Leerlaufen des Filters läuft Flüssigkeit aus der darüber gestürzten Flasche nach, so dass die Flüssigkeit im Filter immer die gleiche Höhe erreicht. Das Princip ist kein neues, und man hat sich bisher schon oft in der Weise geholfen, wie es auch das kleinste Muster der Stenger'schen Filtrirgestelle (eisernes Stativ auf Platte mit zwei übereinander beweglichen gleichgrossen Ringen) verlangt. Die Apparate sind von Apotheker Ph. Stenger in Edenkoben zu beziehen.

*Trichterhalter für Filtrirzwecke.* D. R.-P. 79,733 für Baums u. Cie. in Trier. Eine Glasröhre gabelt sich nach oben in verschiedene Röhren, die zur Aufnahme der verschiedenen Trichter und Filter bestimmt sind. Die einzelnen Filtrate vereinigen sich demzufolge, bevor sie in die Sammelflasche abfliessen. Ein besonderer Ansatz gestattet die Verbindung mit einer Pumpe.

Einen *Filtrirtrichter*, dessen ganze Umgangsfläche für die Filterung nutzbar gemacht ist, hat W. Haldenwanger in Charlottenburg in den Handel gebracht; ferner poröses *Porzellan zu Filtrirzwecken* für chemische und bakteriologische Zwecke. Neu und interessant sind auch die *Flaschen zum Filtriren von aussen nach innen,* welche speciell für Apothekenlaboratorien zum Filtriren von destillirtem Wasser etc. von Wichtigkeit sind [1]).

*Tropftrichter* nach Hoffmann, mit drehbarem Glasrohr, sind von Max Kähler u. Martini-Berlin angefertigt worden [2]).

Ebenso einfach und für die Praxis vortheilhaft erscheinen die mit *Asbest belegten Drahtnetze,* welche von C. Schniewindt in Neuenrade i. Westf. in den Handel gebracht werden [3]). Die Firma fertigt nach Mittheilungen von Jehn [4]) auch runde Drahtschalen mit Asbesteinlage zum Erhitzen von Rundkolben und Retorten an.

Einen Brenner neuer Construction bieten Warmbrunn, Quilitz u. Co. in Berlin mit ihrem *Gasbrenner nach Allihn* [5]).

Einen *Gasentwicklungsapparat* nach F. W. Küster, speciell für Schwefelwasserstoff, fertigen Max Kähler & Martini-Berlin an [6]).

Einen transportablen *Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff* und anderen Gasen hat Teclu [7]) seit zwei Jahren mit bestem Erfolg in Gebrauch. Der Apparat steht zur Unterstützung in einem hölzernen Gestell, welches in der Zeichnung weggelassen wurde; zu beziehen ist der Apparat von W. Z. Rohrbeck's Nachf. in Wien.

Einen neuen *Apparat zur constanten Entwicklung von Gasen* durch Einwirkung einer flüssigen Substanz auf eine andere Flüssigkeit hat A. Vandenberghe [8]) construirt. Der Apparat kann

---

1) Pharm. Centralh. 1895, 439 (Abbildg.). 2) ebenda 464 (Abbildg.). 3) ebenda 307. 4) Apoth. Ztg. 1895, 319. 5) Pharm. Ztg. 1895, 307 (Abbildg.) 6) Pharm. Centralh. 1895, 464 (Abbildg.) 7) Zeitschr. f. anal. Ch. 1894, 444; Pharm. Centralh. 1895, 95 (Abbildg.). 8) Pharm. Ztg. 1895, 522.

zur Entwicklung von HCl aus Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure benutzt werden.

*Gashähne mit automatischer Schlusssicherung* bringen Dr. Peters & Rost in Charlottenburg-Berlin in den Handel. Dieselben werden für Leuchtbrenner und für Heizbrenner geliefert [1]).

Ein absolut *luftdicht schliessender Glashahn* wird von der Firma Carl Mätschke & Co. in Berlin, Kommandantenstrasse 79, in den Handel gebracht [2]).

Mit einem *Glasschlauchverbindungshahn* (D. R.-G.-M. No. 39 450) bringen die Glashüttenwerke von Poncet in Berlin eine Neuheit in den Verkehr [3]).

Einen neuen *Universalquetschhahn* (D. R.-G.-M. 40469) bringt die Firma R. Kallmeyer & Co. in Berlin N. in den Handel. Der Quetschhahn gestattet in Folge seiner eigenartigen Construction ein augenblickliches Ein- und Ausspannen des Schlauches, ohne erst, wie bei den meisten der bisher üblichen Hähne, den Schlauch durch die Oeffnung ziehen zu müssen [4]).

Zur Regulirung der Temperatur in Trockenkästen, beschreibt Haussdorff [5]) einen *Regulirhahn*.

Neue *Glashähne mit Sicherheitsvorrichtung* fertigt Ephr. Greiner [6]) in Stützerbach (Thüringen).

Ein *verbessertes Löthrohr*, mit dem man eine grössere Hitze erzielen soll, hat sich James in England patentiren lassen. Dasselbe besitzt unweit der Spitze eine Erweiterung, in die ein mit Petroleumäther oder einem anderen Brennstoff getränkter Schwamm oder Baumwollbausch gebracht wird [7]).

Als *Universal-Bakterien-Mikroskop* fertigt die Firma Ed. Messter in Westend bei Berlin ein Instrument, welches mit Ocular- und Objectiv-Revolver-Vorrichtung versehen ist, wodurch eine rasche Aenderung der Vergrösserung erlaubt ist. Eine Hebelvorrichtung ermöglicht ein Heben und Senken des Tubus, ohne die Einstellung zu verändern, was beim Unterlegen von Präparaten mit dicken Lackringen, sowie beim Drehen des Objectiv-Revolvers von nicht unwesentlichem Vortheil ist [8]).

Eine *Verbesserung des Mikroskops* erklärte Marey in der Akademie der Wissenschaften in Paris. Die von Frémont ersonnene Neuerung besteht in einer zweckmässigeren Belichtung des Objectes. Bei den bisher üblichen Constructionen wird das Object bekanntlich von unten her beleuchtet. In dem Mikroskop von Frémont fällt dagegen das Licht von oben herein durch die Linsen des Objectivs, so dass der zu beobachtende Gegenstand direct belichtet wird. Durch diese Neuerung sollen besonders

---

1) Pharm. Ztg. 1895, 587 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1895, 477 (Abbildg.). 2) Apoth. Ztg. 1895, 885. 3) Pharm. Ztg. 1895, 851 (Abbildg.) 4) Pharm. Ztg. 1895, 589 (Abbildg.). 5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, No. 11; Pharm. Ztg. 1895, 445 (Abbildg.). 6) Pharm. Centralh. 1895, 714 (Abbildg.). 7) ebenda 57. 8) ebenda 83.

die photographischen Aufnahmen mikroskopischer Bilder erleichtert und verbessert werden[1]).

Zur *Reparatur schadhafter Platintiegel* empfiehlt Stolba[2]) folgendes Verfahren: Man bringt in die Risse des gereinigten Tiegels mittels eines Pinsels fein gepulvertes Chlorsilber und glüht schwach in einem anderen, mit Holzkohlenpulver gefüllten Tiegel aus. Wenn nöthig, wiederholt man beides. Die so ausgebesserten Schalen und Tiegel dürfen allerdings für starkes Glühen nicht verwendet werden.

Einen *Universal-Spectralapparat* zur qualitativen und quantitativen Analyse hat A. Krüss in Hamburg construirt[3]).

*Kurze Thermometer mit weitgehender Skala,* welche für fractionirte Destillationen sehr empfehlenswerth sind, da sich der Quecksilberfaden stets ganz im Dampf befindet, also jede Correctur und ebenso der üble Umstand wegfällt, dass das obere Ende des Quecksilberfadens gerade im Befestigungskork versteckt bleibt, beschreibt P. N. Raikow[4]). Die Quecksilbercapillare kann zickzackförmig, horizontal oder besser vertikal oder auch spiralig angeordnet sein.

Eine *analytische Waage für mikroskopische Ablesung* mit abliegendem Augenpunkt sowie eine gleiche Waage mit Vorrichtung zur *Handhabung der Gewichte* bei geschlossenem Gehäuse hat Dittmar angegeben und W. Spoerhase vorm. C. Staudinger in Giessen construirt[5]).

Eine *analytische Waage mit neuem Mechanismus zum Versetzen des Reiters,* welcher auf Rollen in zwei parallelen Stangen läuft, sowie eine sog. *Schnellwaage mit neuer Vergrösserungsspiegel-Ableservorrichtung* hat W. H. J. Kuhlmann in Hamburg construirt[6]).

Eine *Waage mit Vorrichtung zur Vertauschung der Waagschalen* und eine neue einfache *Mikroskopablesung für Analysenwaagen* beschrieb Classen[7]). Beide Vorrichtungen sind genauer beschrieben in dem Preisverzeichniss der Firma Paul Bunge in Hamburg (Inhaber Th. Herzberg).

Einen *Wärmeschutz für längere Röhrenleitungen,* wie sie auch im pharmaceutischen Laboratorium bei Destillationen u. s. w. oft nicht zu vermeiden sind, empfiehlt die Washington Chem. Co. Ltd[8]).

E. Sauer beschrieb im Scientif. Americ.[9]) ein von ihm angegebenes *Luftbad.*

Das *Asbestluftbad,* von S. Cerhez gestattet, eine beliebige Temperatur constant einzuhalten und ermöglicht im Vergleich zu

1) Durch Pharm. Ztg. 1895, 662. 2) Chem. Ztg. Rep. 1895, 22. 3) Pharm. Centralh. 1895, 439 (Abbildg.). 4) Chem. Ztg. 1895, 1788; Pharm. Centralh. 1895, 714 (Abbildg.). 5) Pharm. Centralh. 1895, 453 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 588 (Abbildg.). 6) Pharm. Centralh. 1895, 463. 7) ebenda 603. 8) Chem. and Drugg. 1895, 794; Pharm. Ztg. 1895, 522 (Abbildg.). 9) Durch Pharm. Ztg. 1895, 588 (Abbildg.).

den gebräuchlichen Wasser- oder Sandbädern grosse Zeitersparniss. Fabrikant desselben ist Franz Hugershoff in Leipzig[1]).

Einen *combinirten Trockenapparat mit constanter Temperatur* construirte K. Ulsch[2]).

Ein neues *Wasserbad ohne Ringe,* von Lössner in Leipzig erfunden, bringt die Firma Franz Hugershoff das. in den Handel[3]).

*Wasserbäder* aus beiderseitig emaillirtem Eisenblech mit ebensolchen Ringen bringt die Firma Dr. Peters & Rost in Berlin N. in den Handel[4]).

Um die besonders bei der Erwärmung von Kochkesseln und Wasserbädern, auch unter Drahtnetzen oder Asbestplatten in so grossen Mengen verloren gehende Hitze zu sammeln, haben Dr. Peters & Rost in Charlottenburg einen sogen. *Hitzesammler* construirt[5]).

Neue *Spritzflaschen* beschreibt G. C. James im Scientif. Americ.[6]).

Einen *Analysen-Trichter* fertigt die Firma Robert Müncke in Berlin; dieser Apparat vermeidet, dass das Filter bis zur Spitze die Glaswand berührt, wodurch seine Durchlässigkeit abgeschwächt wird, wozu auch noch der Niederschlag beiträgt, der sich allmählich vielfach fest in der Spitze absetzt. Das Filter liegt nur zu $^2/_3$ an der Trichterwand, während das untere Drittel frei in die untere Trichterhälfte hineinragt. Ein Zerreissen des Filters ist bei richtiger Handhabung ausgeschlossen; die grosse Durchlassfläche des Filters bewirkt aber, dass die Flüssigkeit selbst von sehr fein vertheilten und sich schwer absetzenden Niederschlägen rasch abläuft und ein fortwährendes Nachgiessen von Wasser gestattet[7]).

Der *Diazotirtrichter* nach Otto N. Witt[8]) ermöglicht, dass die Nitritlösung in dünnem Strahle mit immer neuen Mengen der zu diazotirenden Substanz in Berührung kommt. (Bezugsquelle: Dr. Peters u. Rost in Charlottenburg).

Einen recht einfachen und praktischen *Scheidetrichter,* oder vielmehr eine Ersatzvorrichtung für denselben, beschreibt Holde[9]).

Einen einfachen *Schnellfiltrirapparat* beschrieb G. C. James im Scientific. American[10]).

Eine *Vorrichtung zum Auswaschen von Niederschlägen mit heissem Wasser* wird von F. Jewett[11]) empfohlen.

Ueber *Destillation unter vermindertem Druck* sprach Anschütz[12]). Als Thermometer empfiehlt Anschütz die von ihm eingeführten kurzscaligen Instrumente, deren Skala etwa 50°, in

---

1) Pharm. Ztg. 1895, 810 (Abbildg.). 2) Chem. Centralbl. 1895, 333; Pharm. Ztg. 1895, 588 (Abbildg.). 3) Pharm. Centralh. 1895, 333 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 380 (Abbildg.). 4) Pharm. Ztg. 1895, 737. 5) ebenda 380 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1895, 475 (Abbildg.). 6) Pharm. Ztg. 1895, 587 (Abbildg.). 7) Pharm. Centralh. 1895, 94 (Abbildg.). 8) ebenda 477 (Abbildg.). 9) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895; Pharm. Ztg. 1895, 445 (Abbildg.). 10) Pharm. Ztg. 1895, 147 (Abbildg.). 11) ebenda 588 (Abbildg.). 12) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 34.

$^1/_5$ getheilt, umfasst, wie sie die Firma Gerhardt, Marquart's Nachf. in Bonn liefert. Der Quecksilberfaden der kurzskaligen Thermometer ist stets ganz im Dampf, und die Correctur fällt deshalb weg. Die Thermometer steckt man nach Anschütz am zweckmässigsten in das zur Capillare ausgezogene Rohr, durch welches der schwache Luftstrom in die Flüssigkeit tritt.

Zur *Destillation im luftverdünnten Raume* hat Anschütz einen Kolben mit seitlich angeschmolzenem Capillarrohr construirt und dadurch erzielt, dass durch die durch den Kolben streichende Luft eine gleichmässige Dampfentwicklung ermöglicht wird. Lederer[1]) hat diesen Apparat verbessert. Der Apparat wird von der Firma Dr. Bender & Dr. Hobein in München geliefert.

Eine *Alarmvorrichtung für Destillationsapparate* haben N. C. und P. W. Jones[2]) construirt. Die Vorrichtung soll es verhindern, dass Vorlagen, welche nicht gross genug sind, die ganze Menge des zu erzielenden Destillats aufzunehmen, überlaufen, ohne dass es gemerkt wird, was bekanntlich nicht selten vorkommt, sobald ein Arbeiter mehrere Apparate gleichzeitig bedienen muss.

Ein zweckmässiges Geräth für analytische Arbeiten ist jedenfalls der *Umschalter für Rückfluss und Destillation*, welchen C. Mangold[3]) beschreibt. Derselbe ermöglicht nach dem Erhitzen unter Rückfluss ein unmittelbar darauf folgendes Destilliren, ohne den Erhitzungskolben öffnen und den Aufsatz umwechseln zu müssen. In bequemer Weise kann man den Umschalter auch bei Extractionen verwenden, indem man in das Rohr B den Soxhlet-schen Extractionsapparat und auf diesen erst den Kühler setzt. Der Apparat wird in Glas und auch in Metall (letzterer mit eingeschliffenem Metallhahn) von der Firma C. Desaga in Heidelberg unter Musterschutz hergestellt.

Eine *Röhre zur fractionirten Destillation* empfiehlt C. Berlemont[4]). Dieser neue Destilliraufsatz bietet den Vortheil, dass er trotz grosser Kühlfläche nur eine geringe Höhe besitzt, weniger zerbrechlich und leicht zu reinigen ist.

Eine andere *Vorrichtung, um den Rückflusskühler rasch in einen Destillationskühler umzuwandeln*, hat van Rijn[5]) angegeben. Es ist nur nöthig das Kühlrohr des Liebig'schen Kühlers im Winkel von 120° zu biegen und den Stopfen entsprechend schief zu durchbohren.

Einen *Apparat zur Unterhaltung eines constanten Niveaus*, namentlich für Siedekolben anwendbar, hat J. C. Chorley[6]) angegeben.

Zur *Vermeidung des Siedeverzuges* und des Herausschleuderns

1) Chem. Ztg. 1895, 33; Pharm. Ztg. 1895, 308 (Abbildg.). 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, 1310; Pharm. Ztg. 1895, 537 (Abbildg.). 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 159; Pharm. Centralh. 1895, 714 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 233 (Abbildg.). 4) Pharm. Ztg. 1895, 588 (Abbildg.) 5) Annal. de Pharm. 1895, 297; Pharm. Ztg. 1895, 521 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1895, 714 (Abbildg.). 6) Analyst XX, 16; Pharm. Ztg. 1895, 147. (Abbildg.).

von Flüssigkeit empfiehlt Wolpert[1]) auf den betreffenden Kolben einen Trichter zu setzen, durch dessen Rohr ein nicht zu dünner Glasstab bis auf den Boden des Kolbens hinabführt. Selbstverständlich muss der Glasstab nach unten abgerundet sein.

Für vergleichende fractionirte Destillationen construirten Young und Thomas[2]) einen *Dephlegmator*.

Ein neues *Schüttelwerk* von Maull[3]) ahmt die Bewegung des Schüttelns dadurch nach, dass das Schüttelgefäss in derselben Linie hin- und herbewegt wird. Zum Antrieb dient die Rabe'sche Turbine.

Eine *Schüttelvorrichtung*, oder besser einen *Rotirapparat* für analytische Bestimmungen, der aber ebenso gut im pharmaceutischen Laboratorium Verwendung finden kann, empfiehlt Th. Omeis[4]). Die Schüttelflaschen stehen frei im Apparate, so dass sie leicht ein- und ausgesetzt werden können. Man kann Flaschen zu $1/2$ und 1 l anwenden und zwar je nach der Grösse des Apparates 6—10 Stück gleichzeitig. Auch kann die Anordnung so getroffen werden, dass die Flaschen abwechselnd mit dem Halse nach oben oder nach unten zu stehen kommen. Die Befestigung derselben geschieht nur durch Klemmschrauben.

Eine sehr einfache *Laboratoriumsschleuder* beschreibt Kahlbaum. Von einem Reagirglas wird der Boden abgesprengt und an dessen Stelle ein Stück Platindrahtnetz eingeschmolzen. Man bringt einen zu reinigenden Krystallbrei in das Glas, steckt dieses in ein weiteres, längeres Reagensglas und schleudert an einem um dieses geschlungenen Bindfaden kreisförmig mit der Hand[5]).

Um die bei *Ausschüttelung* wässeriger Flüssigkeiten mit Aether, Chloroform etc. oft auftretenden *Emulsionen* zu beseitigen, empfiehlt Alex. Gunn[6]) die Emulsion mit Hülfe eines Aspirators durch ein Rohr zu saugen, welches mit etwas Watte und darüber einer Schicht trockenen Papierbreies beschickt ist.

Einen *Apparat zum Abmessen von Quecksilber* für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl stellt nach Angabe von Liecht die Firma C. Desaga in Heidelberg her[7]).

H. Král[8]) empfahl zu gleichem Zweck Abmessen des Quecksilbers in Federkielen, welches Verfahren bekanntlich in den Apotheken bei Abgabe von Quecksilber befolgt wird.

Einen *Colibri-Separator*, die kleinste zum Scheiden von specifisch verschieden schweren Flüssigkeiten existirende Maschine, und einen *Colibri-Emulsor* zum Mischen von specifisch verschieden schweren Flüssigkeiten hat F. W. Bergner in Frankfurt a. M.,

1) Chem. Ztg. 1895, 164 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 588 (Abbildg.). 2) Pharm. Ztg. 1895, 445 (Abbildg.). 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 1732. 4) Pharm. Ztg. 1895, 587 (Abbildg.). 5) Ber. d. d. chem. Ges. 1895. 390; Pharm. Zeitung 1895, 307 (Abbildg.). 6) Chem. and Drugg. 1894, 552. 7) Pharm. Ztg. 1895, 588 (Abbildg.). 8) Pharm. Centralh. 1895, 422.

Vertreter des Bergedorfer Eisenwerkes (Bergedorf bei Hamburg) in den Handel gebracht [1]).

Zum Betrieb der Witt'schen Centrifugalrührer zum Rühren und Abdampfen von Flüssigkeiten, sowie zur Bewegung von Schüttelmaschinen, bestehend in einem auf Rädern und Schienen beweglichen Schlitten, auf den das zu schüttelnde Gefäss festgeschnallt wird oder, falls es mehrere sind, in einen gefächerten Kasten eingesetzt werden, baut die Firma Max Kähler u. Martini in Berlin *Heissluftmotoren* nach Heinrich, welche durch Gas oder Petroleum geheizt werden. Etwa 2 Minuten nachdem der Brenner den Feuertopf des Heissluftmotors erhitzt, beginnt der Motor seine Thätigkeit [2]).

Eine neue *Laboratoriums-Turbine* haben Dr. Peters u. Rost in Charlottenburg construirt, ferner *Kolben für Rührer* nach Otto N. Witt [3]) für dessen Rührwerk (Jahresber. 1894, 245).

Einen *Nephelometer* genannten Apparat hat W. Richards [4]) construirt. Der Apparat, welcher bei den Neubestimmungen des Atomgewichts von Strontium Verwendung fand, gestattet mit blossem Auge nicht mehr wahrnehmbare Trübungen sichtbar zu machen.

Ein *Rectifications-Colonnen-Apparat für Laboratorien* von S. Young in London ist so einfach, wirksam und zweckmässig, dass derselbe zur Untersuchung von Proben etc. gute Dienste leistet [5]).

Ein verbessertes Mitscherlich'sches *Saccharimeter* hat E. Leitz in Wetzlar angefertigt [6]).

Einen *Sedimentirungsapparat* nach Heynemann hat F. Liebtreu Nachf. H. Pichler (Frankfurt a. M.) in den Handel gebracht [7]).

### Pharmaceutische Apparate. [8])

Die *Präcisionswaagen und deren Genauigkeitsgrenzen* war Gegenstand eines Vortrages von Döll [9]).

*Standgefässe mit luftdichtem Verschluss* bringt die Firma Brandenburger u. Bühler in Crinitz, N.-L., in den Handel [10]). Die Gefässe sind aus säurefester Steinzeugmasse mit einem Ueberzug aus säurefester Glasur gearbeitet.

Ebenfalls zur schnellen und praktischen Abfüllung verschiedener, aber nicht flüchtiger Flüssigkeiten dienen die *mit Messgefäss versehenen Standgefässe*, welche die York Glass Company in York in den Handel bringt [11]).

Zum *Ausfüllen von Aether* oder anderen sehr flüchtigen Stoffen hat G. Stoermer [12]) eine praktische Flasche vorgeschlagen.

---

1) Pharm. Centralh. 1895, 543 (Abbildg.). 2) ebenda 94 u. 464 (Abbildg.). 3) ebenda 477. 4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, 253. 5) Mitgetheilt vom Internationalen Patent-Bureau von Carl Fr. Reichelt, Berlin NW; Apoth. Ztg. 1895, 570. 6) Pharm. Centralh. 1895, 542. 7) ebenda 542 (Abbildg.). 8) s. a. Abschnitt „Galenische Präparate". 9) Pharm. Ztg. 1895, 667. 10) ebenda 382 (Abbildg.). 11) ebenda 521 (Abbildg.). 12) Tidskr. f. Ap. 1895, 7; Pharm. Ztg. 1895, 520 (Abbildg.).

Die beim Ausfüllen von Aether oder z. B. von Hühneraugenmitteln in zahlreiche kleine Fläschchen zu verzeichnenden Verluste werden bei Gebrauch der Stoermer'schen Flasche auf ein Minimum zurückgeführt.

Eigenartige, *von selbst dicht schliessende Flaschenstopfen aus Gummi* bringt eine französische Firma neuerdings in den Handel [1]).

Eine *Flasche mit Ausgussschnauze, hohlem Ausgussstöpsel und Tropfenfänger* hat Martin Stahn in Liegnitz construirt [2]).

*Tropfenfänger.* Um das Herabrinnen von Flüssigkeiten aussen an Flaschen nach dem Einschenken zu verhüten, ist jetzt in Paris eine kleine, recht praktische Vorrichtung in Gebrauch, die zunächst für Rothweinflaschen beim Tafelgebrauch bestimmt, aber auch für Oel- und Säureflaschen recht zweckmässig sein dürfte [3]).

Eine *Messflasche* für pharmaceutische und wissenschaftliche Zwecke hat sich R. Katzenstein [4]) in Cassel patentiren lassen.

*Tropfglas.* D. R.-P. No. 79,598 für H. Lamprecht in Marienhütte. Der Austritt der Flüssigkeit wird dadurch beeinflusst, dass in dem Flaschenhalse eine oder mehrere Stauwände angebracht sind, an welchen sich die Flüssigkeit staut und infolgedessen nur tropfweise ausfliesst. Damit dies Austropfen regelmässig vor sich geht, sind unterhalb der Stauwände kleine Canäle angeordnet. Diese Canäle können durch tiefe Rinnen bildende Einschnitte der Staubwände ergänzt werden.

Sehr einfach und praktisch erscheinen die von Stroschein [5]) angegebenen *sterilisirbaren Augentropfgläschen.* Dieselben bestehen aus kleinen dünnwandigen Kölbchen, die man ohne Weiteres über freier Flamme erhitzen kann. In das Gefäss ist eine Pipette eingeschliffen, die sich von den bisher gebräuchlichen dadurch unterscheidet, dass über dem Konus A (Abbildung) sich ein zweiter, jedoch umgekehrter Konus B befindet. Dieser hat den Zweck, dass die Pipette nach Entfernung des Kautschukhütchens C umgekehrt in den Flaschenhals gesteckt werden kann, ohne beim Erwärmen des Fläschchens hinausgeschleudert zu werden.

Einen Pannwitz patentirten *bakteriensicheren automatischen Verschluss für Sterilisirungszwecke* (Gefässe zu sterilisirten Flüssigkeiten, Säfte, Infusa u. s. w. w.) beschrieb Aufrecht [6]). Gläser in allen Grössen und Formen fertigen Ernst Witter in Unterneubrunnen (Thüringen) und Böhringer u. Cie. in Zuffenhausen (Stuttgart).

Einen *Flaschenverschluss zum Sterilisiren* hat sich J. Schäfer [7]) in Bonn a. Rh. patentiren lassen.

*Ventilverschluss für Sterilisirgefässe.* D. R.-P. No. 80,881 für G. Müller in Loburg [8]).

---

1) Mitgetheilt vom Internationalen Patentbureau Carl Fr. Reichelt, Berlin NW.; Apoth. Ztg. 1895, 332. 2) Pharm. Centralh. 1895, 307. 3) Mitgetheilt vom Internationalen Patentbureau Carl Fr. Reichelt, Berlin NW.; Apoth. Ztg. 1895, 370. 4) Pharm. Ztg. 1895, 737 (Abbildg.). 5) Pharm. Centralh. 1895, 225 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 307 (Abbildg.). 6) ebenda 487 (Abbildg.). 7) ebenda 850 (Abbildg.). 8) ebenda 407.

Für bakteriologische Arbeiten hat v. Hest[1]) einen kleinen *Apparat zum Umfüllen steriler Flüssigkeiten* construirt.

Ueber die *Sterilisation von Flüssigkeiten in der Apotheke;* von J. Polak[2]).

Zum *Filtriren von Bacterien enthaltenden Flüssigkeiten, Serum u. s. w.* haben Powlowsky und Gladin[3]) einen Apparat construirt.

Zum *Filtriren trüber Flüssigkeiten,* die durch Gelatine, Talk etc. nicht klar werden, empfiehlt Rolff[4]) die Verwendung der Rückstände von Tincturen (so z. B. Tinctura Chinae comp. und Tinctura amara). Der Gedanke ist, obwohl nicht neu, in manchen Fällen, z. B. beim Filtriren von Liqueuren von gleichem Aroma, ganz gut zu verwerthen. (Um den Vorschlag weiterer Nutzanwendung zugänglich zu machen, möchten wir die Verwendung von reiner Cellulose [in Presstafeln], die man vorher noch mit Alkohol auszieht, empfehlen. Red. der Ph. Centralh.)

Zum *Filtriren von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen* hat Postojew[5]) eine automatische Einrichtung getroffen. Dieselbe eignet sich nicht nur zum Filtriren heisser Salzlösungen, sondern auch für Lösungen von Agar-Agar, Gelatine, Schellack u. a. m.

Einen neuen *Sterilisator zur schnellen Erzeugung von strömendem Wasserdampf* bringt L. Müller-Unkel in Braunschweig in den Handel[6]). Je nach der Grösse kostet ein solcher Apparat 70 bis 95 Mark.

Ein *Flaschengestell,* welches Butcher u. Sohn in Blackheath construirten, wurde im Chem. and Drugg. besonders zum Anbringen von Flaschen in dunklen Räumen empfohlen[7]).

Eine *Neuerung an Schubkasten* für die Apotheke veranschaulichte Chem. and Druggist[8]). Der Kasten ist durch eine Zwischenwand in zwei Theile eingetheilt, deren vorderer, sehr schmaler Theil als Schaukasten benutzt werden kann, da die dem Publikum zugekehrte Seite des Kastens mit einer Glasplatte versehen ist.

Franke[9]) construirte *Trockenkästen,* welche zur Aufbewahrung einzelner Drogen oder leicht schimmlig werdender Pflaster u. s. w. dienen sollen. Entweder sind es Blechkästen, in denen eine Abtheilung an der Seite für Aetzkalk so angebracht ist, dass die Scheidewand niedriger ist als Seitenwände und Deckel, wodurch ein Communiciren der Luft möglich ist und Aetzkalk und Chlorcalcium die Feuchtigkeit des Innenraumes aufnehmen, oder es sind Glaskästen darin. Der Deckel wird am besten dadurch vollkommen luftdicht schliessend gemacht, dass er in eine am Rande

---

1) Pharm. Ztg. 1895, 307. 2) Apoth. Ztg. 1895, 48 (mit Abbildungen der dazu vom Verf. empfohlenen Apparate). 3) Chem. Centralbl. 1895, 20; Pharm. Ztg. 1895, 810 (Abbildg.). 4) Pharm. Post 1895, 1451. 5) Pharm. Ztg. 1895, 379 (Abbildg.). 6) ebenda 446 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1895, 438 (Abbildg.). 7) Pharm. Ztg. 1895, 587 (Abbildg.). 8) ebenda 1895, 810 (Abbildg.). 9) ebenda 1895, 138.

ringsherumlaufende Rinne einmündet, die mit Pflaster gefüllt ist, und dass der Deckel fest eingedrückt wird. Für die meisten Präparate und Extracte ist statt der Blechkästen, oder in denselben befindlich, eine Glaswanne eingesetzt, welche mit Pergament und mit einem perforirten Blech gedeckt wird.

*Dampfapparate einfacher Construction*, insbesondere den Bedürfnissen kleiner Apotheken angepasst, haben G. Christ[1]) in Berlin sowie Gg. Ib. Mürrle in Pforzheim construirt[2]).

Einen *verbesserten Dampfapparat* hat Schnabel[3]) construirt und beschrieben. Angefertigt wird der Apparat von W. Schwarzenau, Berlin SO. Elisabeth-Ufer 44.

Die Firma Gg. Ib. Mürrle hat einen *Dampfapparat für grössere Laboratorien* mit Dampf von mehreren Atmosphären Spannung construirt. Das Neue an diesem Apparat besteht darin, dass sämmtliche Theile desselben auf einer gemeinschaftlichen eisernen Bank aufgeschraubt sind, wodurch örtliche Veränderungen der ganzen Anlage leicht zu bewerkstelligen sind. Auch die Zu- und Ableitungsröhren für Dampf und Wasser sind durch entsprechende Arme mit der Bank fest verbunden, so dass das lästige Befestigen dieser Rohrleitungen an der Mauer wegfällt und der ganze Apparat nöthigenfalls sogar in der Mitte des Laboratoriums Platz finden kann. Ein weiterer Vorzug der abgebildeten Zusammenstellung besteht darin, dass auch unter dem Apparat der Fussboden jederzeit sauber zu halten ist[4]).

Die Firma Gg. Ib. Mürrle in Pforzheim hat sich einen neuen *Gegenstromkühler für Dampfapparate* unter Gebrauchsmusterschutz (D. R. G. M. No. 45788) stellen lassen. Da dieser neue Kühler nur sehr wenig Raum in Anspruch nimmt, ausserordentlich dauerhaft und nicht wesentlich theuerer ist als die seitherigen Kühltonnen, ausserdem an jedem neuen wie an alten Apparaten angebracht werden kann, dürfte er überall da Aufnahme finden, wo eine Wasserleitung vorhanden ist[5]).

Eine *Emaille*, die frei von Blei und anderen gifthaltigen Substanzen ist, weder durch Säuren noch Alkalien in der Kochhitze angegriffen oder aufgelöst wird, liefert in ihren *Abdampfschalen aus starkem Eisenblech* die Firma Gebr. Gebler, sächs. Emaillirwerke in Pirna a. Elbe[6]).

Eine *Turbine* und *Mischmaschine für Laboratorien* hat G. F. Jaubert[7]) construiren lassen. Dieselbe ist überall da anzubringen, wo eine Wasserleitung mit einigem Druck zur Verfügung steht. Je nach dem Wasserdruck entwickelt sie eine Kraft bis zu 30 kg mit einer Geschwindigkeit von 8000 Touren (bei 120 M. Druck). Die Turbine functionirt aber auch sehr gut bei geringem Druck. Bei 3 M. Druck z. B. erhält man noch immer

---

1) Pharm. Ztg. 1895, 144 (Abbildg.). 2) ebenda 414 (Abbildg.). 3) ebenda 529 (Abbildg.). 4) Pharm. Centralh. 1895, 244 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 306 (Abbildg.). 5) Pharm. Ztg. 1895, 661 (Abbildg.). 6) ebenda 193. 7) ebenda 851 (Abbildg.).

eine Geschwindigkeit von 700 Touren. Der Genfer Mechaniker J. Maurer hat auch eine *Turbine* mit gläsernen Flügeln als *Rührwerk* construirt. Die Apparate werden von Max Kaehler u. Martini in Berlin W. geliefert.

Ein Vacuumapparat im Kleinen, ein *gläserner Vacuumapparat* wird zur Darstellung empfindlicher Extracte u. dergl. mit grossem Vortheil benutzt und in verschiedenen Grössen von ¹/₄ bis 5 l Inhalt von der Firma Ehrhardt u. Metzger in Darmstadt geliefert [1]).

Eine neue *Vacuumpumpe* hat sich die Firma Gg. Ib. Mürrle in Pforzheim patentiren lassen [2]).

Von hygienischem Interesse ist der durch das Wormser Filterplattenwerk dargestellte *Verdunstungsapparat.* Derselbe hat den Zweck, trockne Zimmerluft anzufeuchten oder bei Krankheitsfällen die Verdunstung von Desinfectionsflüssigkeit zu bewirken [3]).

Einen *Mineralwasserapparat mit oscillirendem Mischcylinder*, wie er für kleine Geschäfte besonders geeignet sein dürfte, hat die Sürther Maschinenfabrik in Sürth bei Köln construirt [4]).

Ein *Mischgefäss zur Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen,* besonders zur Herstellung von Sodawasser hat sich J. L. Mende [5]) in Budapest patentiren lassen (D. R.-P. No. 83013).

Einen neuen *Heber,* der sich besonders überall da eignen dürfte, wo es sich darum handelt, entweder stark rauchende Flüssigkeiten oder solche abzufüllen, die möglichst wenig mit der Luft in Berührung kommen dürfen (Bleiessig, Barytwasser), bringt die Firma Hch. Hartwig in Gehlberg in Thür. in den Handel [6]).

Eine sehr einfach anzuwendende *Ausgusshaube für Ballons* hat M. Eichtersheimer in Mannheim in den Handel gebracht [7]).

Einen *Heber, um einen gleichbleibenden Flüssigkeitsstand zu erhalten,* hat Eiloard [8]) angegeben.

*Haver's Seiher (Colirapparat) zum Durchseihen medicinischer Flüssigkeiten.* (D. R. G.-M. 33953.) Die Anfertigung und den Vertrieb des Seihers hat die Firma Warmbrunn, Quilitz u. Co., Berlin C., übernommen [9]).

*Colatorium Seyd;* Beschreibung und Abbildung [10]).

Zur *Befestigung der Colirtücher auf Trichtern* wurde eine sehr einfache Einrichtung beschrieben. Man klemmt an drei Stellen des Trichterrandes das Tuch vermittels ganz einfacher Metallklemmen fest und erzielt dadurch den Vortheil, dass auf dem Colatorium gerührt oder auch dasselbe sich selbst überlassen werden kann [11]).

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 124; Pharm. Ztg. 1895, 306 (Abbildg.). 2) Pharm. Ztg. 1895, 851 (Abbildg.). 3) ebenda 381 (Abbildg.). 4) ebenda. 5) ebenda 811 (Abbildg.) 6) ebenda 233 (Abbildg.). 7) ebenda 851. 8) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 207; Pharm. Centralh. 1895, 94 (Abbildg.) 9) Pharm. Ztg. 1895, 45 (Abbildg.); Apoth. Ztg. 1895, 56 (Abbildg.). 10) Pharm. Ztg. 1895, 388. 11) ebenda 380 (Abbildg.).

Practische Winke für die Handhabung des *Perkolators* veröffentlichte C. Keller[1]).

Eine *practische Neuerung am Perkolator* beschrieb Schnabel[2]). Da die Perkolatoren nicht billig sind, so bescheiden sich wohl die meisten Apotheker mit der Anschaffung eines einzigen. Um diesen nun auch für kleinere Mengen Tincturen benutzen zu können, schneidet Verf. sich einen Satz passender Glasrohre, eines immer 2 cm länger als das andere von 5 cm ab bis zu 5 cm über den Siebboden des Perkolators. Die Rohre werden einerseits (vom Mechaniker oder Uhrmacher) schräg abgeschliffen und dann dasjenige gewählt, das bis zur Oberfläche der eingeschütteten Spezies reicht. Die Spezies hat Verfasser nie vorher, sondern der Sauberkeit wegen erst im Perkolator angefeuchtet und mit dem Abtropfenlassen nach 24 Stunden begonnen.

Eine neue *mechanische Siebvorrichtung* wird von der Firma August Zembsch in Wiesbaden in den Handel gebracht[3]).

*Federnder Verschlussring mit vorgepresster Pergamentkapsel für Kruken u. s. w.* D. R.-G.-M. 34388 für Apotheker Walther in Strassburg i. E.

*Pulverkapseln*, bei welchen das Einblasen vermieden wird, bringt nach Angabe von J. Frimmer in Wien die Firma Skrivanek daselbst in den Handel[4]). Die zur Verwendung kommenden Kapseln unterscheiden sich von den gewöhnlichen dadurch, dass sie an beiden Enden der unteren Seite, d. i. derjenigen, auf welcher sich der Falz befindet, halbkreisförmig ausgeschnitten sind. Zum Oeffnen der Kapseln benutzt man einen kleinen flachen, oben zugespitzten Spatel aus Celluloid, welcher an seinem unteren Ende in einen Ring übergeht. Man nimmt die Pulverkapseln genau so in die Hand, wie bisher, schiebt den Ring mit dem Spatel nach oben auf das zweite Glied des Mittelfingers der rechten Hand, führt den Spatel in den halbkreisförmigen Querschnitt der zu füllenden Kapsel ein, öffnet diese durch einfache Drehung des Spatels, hält die Oeffnung durch leichten Druck des Daumens und Zeigefingers offen, füllt die Kapsel und verschliesst sie mit Hülfe des Spatels. Bei einiger Uebung soll diese nur scheinbar complicirte Operation ebenso schnell vor sich gehen, wie das Einblasen.

Auch die Firma Faubel u. Co. Nachf. in Cassel bringt eine neue Form von *Pulverkapseln* in den Handel. Dieselben haben zwei Längsknicke auf der Rückseite und lassen sich durch einfachen Druck auf die Seitenkanten leicht öffnen[5]).

*Offen-Falzkapseln*, welche sich E. Dieterich durch deutsches Reichspatent und durch Eintragung in die Gebrauchsmusterrolle gesetzlich hat schützen lassen, sind auf beiden Seiten offen und

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, No. 15; Pharm. Ztg. 1895, 267. 2) Pharm. Ztg. 1895, No. 75. 3) Pharm. Centralh. 1895, 703 (Abbildg); Pharm. Ztg. 1895. 232 (Abbildg.). 4) Oesterr. Zeitschr. f. Pharm. 1895, 34. 5) Pharm. Ztg. 1895, 850.

aus starkem Papier gefertigt. Damit sie die Eigenschaft des Offenseins nicht verlieren, werden sie 1000 Stück in Cartons lose verpackt. Die Kapseln dürfen daher nicht gedrückt und müssen sehr trocken, am besten im warmen Zimmer aufbewahrt werden. Ein Bedrucken der Offen-Falzkapseln lässt sich nicht ermöglichen [1]).

*Hausmann's Schnell-Dispensir-Apparat* (Hecht-Apotheke in St. Gallen) für medicinische Pulver erlaubt grössere Mengen abgetheilter Pulver rasch und genau dosirt herzustellen [2]).

Eine sehr praktische *Tectirvorrichtung* hat Jul. Mürrle [3]) angegeben. Dieselbe ist von Gg. Ib. Mürrle in Pforzheim zu beziehen.

Eine *verstellbare Benzingebläselampe* hat G. Barthel [4]) in Dresden-A. construirt.

*Gas-Kochapparate* von Friedr. Siemens u. Co.; einen Petroleum-Gas-Kochapparat und einen Reform-Spiritus-Gas-Kocher bringen Dr. Peters u. Rost in Charlottenburg in den Handel [5]).

*Petroleumgas-Schnell-Koch- und Heizapparat;* von Hugo Kretschmann in Berlin SW., Lindenstr. 37 [6]).

Ein neuer *Spirituskochapparat,* dem der Name „Imperialkochapparat" gegeben wurde, wird von Karl Franke in Wien, I. Stadiongasse, in den Handel gebracht [7]).

Ueber die *Spiritusglühlampe* fällt Pannwitz [8]) folgendes Urtheil: Die Spiritusglühlampe ist auch in der jetzigen Construction zur Erzeugung eines hellen, brauchbaren Lichtes ohne Zweifel geeignet; nur bedarf es zur Erreichung dieses Erfolges einer richtigen, sachgemässen Behandlung der Lampe. Man tauscht durch den geringen Mehraufwand an Sorgfalt in der Beleuchtung, den die Lampe der Petroleumlampe gegenüber verlangt, ein dreifach helleres Licht ein. — Nach Wedding [9]) beträgt der Verbrauch der Spiritusglühlampe in der Stunde 90 g denaturirten Spiritus von 85 %; Leuchtstärke 40 Hefner-Lichte mit einem Glühkörper, der auf Gasflamme 60 Hefner-Lichte gab. Bei einem Spirituspreise von 23 Pfennigen für den Liter stellt sich der Verbrauch auf etwas über 2 Pfennige in der Stunde. Der mit Pyridinbasen denaturirte Spiritus verbrennt vollständig.

Einen *Brenner für Oelgas* beschreibt Spüller [10]).

*Lampen zur Erzeugung von Formaldehyd* haben Max Elb

1) Apoth. Ztg. 1895, 89. 2) Pharm. Centralh. 1895, 340 (Beschreibung, Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 444 (Abbildg.). 3) Pharm. Centralh. 1895, 448 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, Nr. 64 (Abbildg.). 4) Apoth. Ztg. 1895, 332 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1895, 285 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 380 (Abbildg.). 5) Pharm. Centralh. 1895, 475, 476, 477. 6) Apoth. Ztg. 1895, 247 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 307 (Abbildg.). 7) Pharm. Ztg. 1895, 735 (Abbildg.). 8) Deutsche Med. Wochenschr. 1895, 561. 9) Journal f. Gasbel. 1895, 394. 10) Chem. Ztg. 1895, No. 32; Pharm. Ztg. 1895, 307.

in Dresden sowie B. Tollens[1]) (letztere von F. Sartorius in Göttingen zu beziehen) construirt. Ueber die erstere Lampe berichtete W. Busse[2]).

Ein einfacher *Apparat zur Darstellung von Acetylengas* wurde im im Amer. Drugg. and Pharm. Record beschrieben[3]).

Ein practisches *Gefäss für Gummi arabicum* u. dgl. wurde im West. Drugg. abgebildet.[4])

E. Issler[5]) empfiehlt in der Deutschen botan. Monatsschr. eine neue von Friedr. Ganzenmüller in Nürnberg in den Handel gebrachte Schneider'sche *Gitter-Pflanzen-Presse.*

Eine *Aluminiumgitterpflanzenpresse* hat W. A. Herb in Pulsnitz i. S. construirt[6]).

Die Vorzüge des *Pospisil'schen Signirapparates* besprach Maerker[7]).

Vorschläge zum *Signiren von Giften im Handverkauf* machte A. Schneider[8]).

Zur *Erzeugung weisser Schrift auf schwarzem Grunde für Giftetiketten* wurde folgendes, anscheinend bewährtes, Verfahren angegeben[9]): Man schreibt zunächst mit einer Mischung gleicher Theile Glycerin und Gummischleim auf weisses Papier. Wenn diese Schrift trocken geworden ist, wird das Papier mittels einer Gummiwalze mit Buchdruckerschwärze überzogen; ist die Druckerschwärze in das Papier eingedrungen, wenn also poröses Papier mattschwarz erscheint, so wird die ganze Etikette mit einem nassen Schwamme abgewischt. Dabei erscheint die Schrift weiss auf schwarzem Grunde, weil die Druckerschwärze auf der Schrift nicht haftet und sich demnach dort wegwaschen lässt. Beim Abwischen der Etikette mit nassem Schwamm ist starkes Reiben zu vermeiden. Als Gummiwalze zum Einschwärzen benützt man ein Stück Irrigatorschlauch, das man über ein passendes rundes Hölzchen zieht.

Zur *Signirung von Blechdosen* theilte Baetcke[10]) ein recht einfaches und practisches Verfahren mit. Die Etikettirung geschieht in der Weise, dass die Dose mit einem spirituösen Lack, z. B. einer Lösung von Sandarac in Spiritus, der eine geringe Menge venet. Terpentin beigefügt ist, überpinselt, das auf sehr dünnes Papier gedruckte Etikett darauf gelegt und dann noch ein Mal überlackirt wird. Der Lack macht das Papier durchsichtig, so dass der metallische Glanz hindurch scheint, diese Dosen sehen wie bedruckt aus. Das Verfahren empfiehlt sich besonders für kleinere Geschäfte, welche sich nicht so grosse Vorräthe an bedruckten Dosen hinlegen können; es genügt ein Vorrath glatter Dosen, die dann mit den Etiketten versehen werden.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 261; Pharm. Centralh. 1895, 208; Pharm. Ztg. 1895, 810 (Abbildg.); Apoth. Ztg. 1895, 885 (Abbildg.). 2) Ber. d. pharm. Ges. 1895. 3) Pharm. Ztg. 1895, 379 (Abbildg.). 4) ebenda 737 (Abbildg.). 5) Pharm. Centralh. 1895, 735. 6) Pharm. Ztg. 1895, 307. 7) ebenda 750. 8) Pharm. Centralh. 1895, 374, 415. 9) Pharm. Ztg. 1895. 10) ebenda 521.

Einen *Schärfer für Korkbohrer und Locheisen* (D. R. G. M.) bringt die Firma Dr. Peters u. Rost in Berlin N. in den Handel [1]).

Einen *Schärfapparat für Messer und Scheeren* hat Haffke in Bischofsburg (Ostpreussen) construirt [2]).

*Kistenschoner:* Bellino's Schutzkörper (Patentkistenschoner), fabricirt von C. A. Kapfern u. Schleunig in Freiburg (bayr. Oberpfalz) und Drahtstift-Unterlagsscheiben, gefertigt von K. Müller u. Co. in Leipzig, Neumarkt 17, sind geeignet, die Kisten und deren Deckel vor Beschädigungen beim Oeffnen zu bewahren [3]).

Einen neuen *Arzneilöffel* hat sich Karl Schröder in Cassel patentiren lassen. Der Stiel des Löffels ist hohl und hat ein Mundstück, durch welches die Arznei dem Kranken gegeben werden kann, ohne dass derselbe eine aufrechte Lage einzunehmen braucht. Die practische Neuerung wird durch die Firma Becker & Marxhausen in Cassel in den Handel gebracht [4]).

Zum Ausstreuen von Pulvern auf Wunden sowohl als hauptsächlich zum Einblasen feiner Pulver in den Rachen, die Augen, Ohren u. s. w. haben Gebr. Bandekow in Berlin SW. 61 einen *Pulverbläser* construirt [5]).

*Nasenspritze.* D. R.-P. No. 78490 für Benjamin Stern in Newyork.

*Schutzvorrichtung für entzündete, erkrankte oder verwundete Körperstellen.* D. R.-P. 79194 für Martin Pitsch in Charlottenburg [6]).

*Animalische resorbirbare Wunddecken* werden nach einem D. R.-P. von J. Lustok [7]) hergestellt, indem man die muskulöse Schicht des thierischen Darmes, welche nach Beseitigung der äusseren und inneren Schleimhaut restirt, mehrere Stunden mit verdünnter Pepsinlösung und so lange derart digerirt, dass die Muskelfaser halb gelöst bleibt. Dieses Präparat wird nach weiterer Behandlung mit Tannin und Gallussäure zu einem Product umgewandelt, welches, die Stelle der natürlichen Haut vertretend, auf die Wunde gelegt, während des Heilungsprocesses leicht und vollständig resorbirt wird.

Als *Ersatz für Eisumschläge* wird empfohlen, pulverförmiges Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat oder Natriumsulfat möglichst innig mit hygroskopischen Verbandmitteln (Watte, Baumwollefilz, Gewebe u. s. w.) zu mengen und aus dem so gewonnenen Material Verbandstoffe anzufertigen. Zur Benutzung befeuchtet man dann den Verband mit Wasser, wonach derselbe, nach und nach das Wasser aufsaugend, bis zur Durchtränkung der letzten Faser eine bedeutende Menge Kälte entwickelt [8]).

---

1) Chem. Ztg. 1895, 2041; Pharm. Ztg. 1895, 661 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1895, 715 (Abbildg.). 2) Apoth. Ztg. 1895, 370. 3) Pharm. Centralh. 1895, 30 u. 126 (Abbildg.). 4) Pharm. Ztg. 1895, 810 (Abbildg.). 5) ebenda 381 (Abbildg.). 6) ebenda 209. 7) Pharm. Centralh. 1895, 482. 8) Südd. Apoth. Ztg. 1895, No. 36.

Einen *Kühlapparat für Krankenzimmer* hat Fr. Walther[1]) in Strassburg construirt.

Einen *Apparat zur Anwendung des Lignosulfits* gegen Lungenleiden hat Sedlitzky[2]) in Salzburg construirt.

## B. Specieller Theil.

### a. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

#### Sauerstoff.

Ueber die *Löslichkeit des Ozons* hat Mailfert[3]) eine Reihe von Versuchen angestellt. Es zeigte sich, dass Wasser von 0° bei einem Drucke von 760 mm etwa ²/₃ seines Volumens an Ozon löst, bei 12° vermag es die Hälfte seines Volumens aufzunehmen, also etwa 15 Mal mehr als es Sauerstoff zu lösen im Stande ist, gleiche Temperatur- und Druckverhältnisse vorausgesetzt. Die Löslichkeit des Ozons in angesäuertem Wasser ist bis zu 20° dieselbe wie in reinem Wasser, wird diese Temperatur überschritten, so ist das Lösungsvermögen des angesäuerten Wassers grösser, als dasjenige des reinen. Verfasser hält es nicht für ausgeschlossen, dass diese Löslichkeit des Ozons einen practischen Werth haben könne, sei es, um Wasser in gewissen Fällen zu sterilisiren, sei es, dass Ozonwasser als desinficirendes und antiseptisches Mittel Verwendung finde.

Ueber die *practische Anwendung des Ozons* machte O. Fröhlich[4]) interessante Angaben auf Grund der von Siemens u. Halske in den letzten Jahren angestellten Versuche.

Reines *Wasserstoffsuperoxyd* zeigt nach Spring[5]) dieselbe blaue Farbe wie flüssiger Sauerstoff und wie Ozon, aber erst bei viel grösseren Mengen. Das Wasserstoffsuperoxyd scheint nach den Versuchen des Verfassers eine im chemischen Sinne ungesättigte Verbindung zwischen $O_2$ und $H_2$ zu sein. Das specifische Gewicht des reinen $H_2O_2$ (99,88 %) fand Spring zu 1,4996 (Thénard 1,453).

Durch Vacuumdestillation erhaltenes reinstes und möglichst wasserfreies *Wasserstoffsuperoxyd* siedet nach Brühl[6]) unter 26 mm Druck bei 69,2°. Das im Vacuum destillirte Wasserstoffsuperoxyd ist viel haltbarer als das Salze, Kieselsäure u. s. w. enthaltende nicht destillirte Präparat und zwar ist die Haltbarkeit um so grösser, je kleiner die Oberfläche, je ebener die Glaswandung ist und je weniger die Flüssigkeit erschüttert wird. Aus Paraffin, das von dem Superoxyd nicht benetzt wird, hergestellte oder damit überzogene Gefässe eignen sich am besten zur Aufbewahrung von wasserfreiem Wasserstoff-

1) Apoth. Ztg. 1895, 417. 2) Pharm. Ztg. 1895, 307. 3) Compt. rend. T. 119, 951. 4) Zeitschr. f. phys. Unterricht; Pharm. Centralh. 1895, 513. 5) Annal. de Pharm. 1895, 181; ausführliches Referat Apoth. Ztg. 1895, 914. 6) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 2847.

superoxyd oder von wässrigen Lösungen desselben. Das schärfste Criterium für die Reinheit und insbesondere Trockenheit des Wasserstoffsuperoxyds ist seine Dichte, welche bereits durch die geringste Wasserbildung erheblich abnimmt; reinstes Wasserstoffsuperoxyd hatte die Dichte 1,4584; nach 50tägigem Stehen über Schwefelsäure war die Dichte auf 1,4094 gesunken, während der Gehalt an $H_2O_2$ noch 99,48 % betrug.

Eine neue *Reaction zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd* theilte Bach[1]) mit. 10 cc der auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 5 cc einer Lösung von 0,3 g Kaliumdichromat und 0,25 g Anilin im Liter und mit einem Tropfen einer 5%igen Oxalsäurelösung versetzt. Es entsteht eine mehr oder weniger deutliche röthlichviolette Färbung, welche noch den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in einer Verdünnung von 1 : 1,400,000 gestattet. Die Reaction wird angeblich weder durch die in Pflanzensäften enthaltenen Körper, noch durch Stickstoffsäuren beeinträchtigt, wohl aber wegen der Gegenwart von Anilin und Kaliumdichromat durch Chlorkalk und unterchlorige Säure.

L. Ilosvay von Nagy Ilosva[2]) empfiehlt an Stelle von Anilin als besonders empfindlich das Dimethylanilin. Dasselbe wird durch Wasserstoffsuperoxyd selbst bei sehr grosser Verdünnung zu Methylviolett oxydirt. Man löst 5 Tropfen Dimethylanilin und 0,03 g Kaliumdichromat in 1 l Wasser und mischt je 5 cc dieses Reagens und der zu prüfenden Flüssigkeit nach Zusatz von einem Tropfen einer 5 %igen Oxalsäurelösung. Noch bei einer Verdünnung von 1 : 5,000,000 soll eine charakteristische Gelbfärbung zu beobachten sein, bei concentrirteren Lösungen eine violette Färbung. Ein sicheres Reagens auf $H_2O_2$ bietet allerdings die genannte Mischung deshalb nicht, weil sie mit Ozon dieselben Färbungen erzeugt. Trotzdem wird man das Mittel überall da anwenden können, wo es sich überhaupt um den Nachweis oxydirender Verunreinigungen handelt, also z. B. zur Untersuchung von Aether. Die Mischung von Dimethylanilin und Kaliumdichromat hält sich nur kurze Zeit. Es empfiehlt sich deshalb, dieselbe jederzeit frisch herzustellen.

Zur *Conservirung von Wasserstoffsuperoxyd* empfiehlt Sunder[3]) den Zusatz einer kleinen Menge Alkohol. — Nach Freyss[4]) hält sich Wasserstoffsuperoxyd unter einer Schicht Benzol sehr gut. — Nach einer Mittheilung von Reichelt's Patentbüreau in Berlin eignet sich hierzu auch sehr gut das in der Photographie als Entwickler vielfach verwendete Eikonogen (das Natriumsalz der Amido-$\beta$-naphtol-$\beta$-monosulfosäure). Ein Zusatz von 1/2 bis 1 % dieses Mittels soll das Wasserstoffsuperoxyd auf unbeschränkte Zeit hinaus vor Zersetzung schützen.

---

1) Compt. rend. T. 119, 1218. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 2099. 3) Chem. Ztg. 1895, 1071. 4) Pharm. Ztg. 1895.

## Chlor. Brom. Jod.

Zur *qualitativen und quantitativen Trennung der Halogenwasserstoffsäuren* löst man nach Engel[1]) 1 bis 2 g der Alkalihalogene in 150 g bis 200 g Wasser und setzt 5 g Ammoniumpersulfat hinzu, nebst etwas Natriumacetat. Vorhandenes Jodalkali wird hierdurch zersetzt unter Abscheidung von Jod. Das freie Jod wird der Flüssigkeit durch Schwefelkohlenstoff entzogen. Nach Beseitigung des Jods erwärmt man auf 80° und leitet einen Luftstrom hindurch. Bei dieser Temperatur wird Brom aus Bromalkali durch Persulfat freigemacht und durch den Luftstrom in die Vorlage übergerissen. Im Rückstande wird in üblicher Weise Chlorwasserstoff bestimmt.

Zum *Nachweis von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen* giebt Raikow[2]) folgende Methode an. In ein Reagensglas bringt man etwa ½ cc halogenfreie Schwefelsäure, setzt ein nicht zu kleines Stückchen festes Silbernitrat hinzu und erwärmt gelinde. Nach kurzer Zeit tritt heftige Reaction ein. In diesem Augenblicke muss die Flamme entfernt werden. Das Nitrat löst sich dann sehr bald vollständig auf, ohne braune Dämpfe von Stickoxyd zu entwickeln, was durch das vorsichtige Erwärmen vermieden werden soll. Man erhält so eine klare, farblose Lösung, welche energisch zerstörend auf organische Verbindungen einwirkt. Bringt man letztere in die kalte Flüssigkeit, so färbt sich das Gemisch nach gelindem Erwärmen unter Entwicklung gelbbrauner Dämpfe erst gelb, dann dunkelrothbraun. Nach kurzem Kochen wird es wieder klar und farblos, vorausgesetzt, dass genügend Silbernitrat vorhanden war. Wenn nun der der Silberlösung zugesetzte Körper halogenhaltig war, so traten folgende Reactionen ein: Jodhaltige Verbindungen geben freies Jod, welches mit der bekannten violetten Farbe aus dem Gemische entweicht. Wenn nicht zu wenig der Substanz zur Anwendung kam, bildet sich ausserdem ein gelber Niederschlag von Jodsilber, welches sich in der Flüssigkeit und an der Wand des Reagensglases niederschlägt. Nach kurzem Kochen verschwindet dieser Niederschlag zufolge eintretender Zersetzung unter Entweichen von Jod. Chlor- und bromhaltige Verbindungen bilden nach der Zerstörung derselben einen weissen, bezw. hellgelben Niederschlag, welcher bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Silbernitrat nach dem Kochen allmählich verschwindet. Bei einiger Uebung lassen sich nach dieser Methode Chlor und Brom neben Jod schon durch die Farbe des erhaltenen Niederschlages erkennen.

Die *Löslichkeit des Broms in Wasser* wurde von L. Winkler[3]) von neuem festgestellt; er fand, dass 100 Th. Wasser bei 0° C. 4,17 Th., bei 10,3° 3,74 Th., bei 20° 3,58 Th. und bei 30° 3,44 Th. Brom lösen.

---

1) Compt. rend.; durch Pharm. Centralb. 1895, 596. 2) Chem. Ztg. 1895, 39. 3) ebenda 880.

*Krystallisirtes Brom.* Kühlt man nach Angaben Wickl's[1]) eine concentrirte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf —90° ab, so erstarrt das Brom zu einem Haufwerk feiner Nadeln von dunkelcarminrother Farbe, ähnlich denen des Chromsäureanhydrids.

In *Acidum hydrobromicum Fothergill* hat G. H. van der Wal[2]) 7,05 Bromwasserstoff, 8,3 Weinstein und 0,15 % Kaliumbromid gefunden; freie Weinsäure wurde nicht aufgefunden.

Zum *Nachweise und zur Bestimmung von Jod in organischen Verbindungen* lässt sich nach M. C. Schuyten[3]) das Kaliumdichromat verwerthen. In ein Reagensglas von etwa 15 cm Länge bringt man die gewogene Substanz in einer Menge, welche 0,03 bis 0,05 g Jod abgeben kann, darauf eine Schicht frisch geschmolzenen und fein pulverisirten Dichromats und durchschüttelt die Mischung. Dann setzt man noch eine Schicht von 5 bis 6 cm Kaliumdichromat hinzu und zieht das Rohr in eine gebogene Kapillare aus. Nun erwärmt man langsam von oben nach unten und sorgt für Abkühlung der Kapillare, indem man das Rohr vor derselben mit einem feucht gehaltenen, 3 cm breiten Zeugstreifen umwickelt. Das Jod sublimirt in den kälteren Theil. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis kein Jod mehr entweicht, und das Rohr zwischen dem Sublimat und der Schmelze vollständig klar geworden ist. Dann wird vorsichtig abgekühlt, darauf die Oberfläche abermals zum Schmelzen gebracht, und wenn keine Joddämpfe mehr sichtbar sind, so wird das Rohr im klaren Theile eingeschmolzen, ausgezogen und durchgeschnitten. Der abgeschnittene Theil wird mit Jodkaliumlösung ausgespült, und das Jod in der Lösung in üblicher Weise titrirt. Controllversuche gaben dem Verfasser sehr gut stimmende Zahlen.

Zur *colorimetrischen Bestimmung von Jod* hat Th. Garraud[4]) Versuche mit Jodlösungen in reinem Schwefelkohlenstoff gemacht. Er benutzte Lösungen von 0,01—0,5 % und stellte sich zum Vergleiche eine 0,1 %ige Jodlösung her, mittels deren er mit grosser Genauigkeit den Jodgehalt der zu untersuchenden Flüssigkeiten, soweit derselbe 0,1 % nicht überstieg, feststellen konnte. Bei einem Gehalte bis zu 0,15 % wurden die Fehler schon etwas grösser, konnten aber noch immer als unwesentlich betrachtet werden. Bei höherem Jodgehalte erreichten die beobachteten Fehler die Höhe eines Centigramms, waren also zu gross, als dass man an eine genaue Bestimmung hätte glauben dürfen. Garraud empfiehlt deshalb die colorimetrische Jodbestimmung nur bei sehr schwachen Lösungen und glaubt, dass in solchen Fällen mindestens ebenso gute Resultate zu erzielen seien, wie durch Titration mit Natriumhyposulfit. Zur Bestimmung grösserer Mengen wird aller-

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1895, 794. 2) Nederl. Tijdschr. v. Pharm.; Pharm. Ztg. 1895, 710. 3) Chem. Ztg. 1895, 1143. 4) Bull. de la Soc. de pharm. de Bord.; durch Pharm. Ztg. 1895, 571.

dings die volumetrische Bestimmung jederzeit mehr zu empfehlen sein, als die von Garraud angegebene Methode.

*Jod eine organische Verbindung?* Bekanntlich wollte Strindberg[1]) durch Einwirkung von Salzsäure, Salpetersäure und Kaliumpermanganat auf Vaselin Jod erhalten haben. Ein solches Gemisch zeigte nach Versuchen von Knobloch[2]) allerdings einen auffallenden Jodgeruch, den er aber auch beim Weglassen des Vaselins beobachtete. Daraus ergiebt sich, dass derselbe nicht von Jod, sondern von Ozon, vermischt mit einem flüchtigen Superchloride des Mangans herrührt.

*Jodsäure* $HJO_3$ bildet farblose Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Glycerin und Alkohol. Die 10 %ige wässerige Lösung lässt nach längerem Stehen einen Theil der Säure wieder ausfallen. Reducirende Substanzen, nicht aber Chlorwasser, spalten aus dem Präparat energisch Jod ab. — Das Natriumsalz ist ein weisses, geruchloses, krystallinisches Salz, löslich in Wasser. Aus den concentrirten wässerigen Lösungen wird durch Zusatz von Glycerin oder absolutem Alkohol das Salz in fein krystallinischer Form abgeschieden[3]).

## Fluor.

Die *antiseptischen Eigenschaften und Giftigkeit der Fluoride* unterzog Neumann-Wender[4]) einer Besprechung. Die Fluoride werden in Zukunft sowohl zur Conservirung von Lebensmitteln, als auch als Antiseptica in der Medicin ausgedehntere Verwendung finden. Bisher brauchte man versuchsweise Fluorwasserstoffsäure in sehr starker Verdünnung gegen Tuberkulose, Diphtherie und septische Wunden; Fluornatrium in Lösung mit Natr. bicarb. bei Epilepsie und Intermittens, ferner zur Reinigung der Haut und der Schleimhäute u. s. w.; Kieselfluornatrium unter dem Namen „Salufer" als Antisepticum zum Reinigen der Mundhöhle, für gynäkologische Zwecke und gegen Gonorrhoe, und endlich auch das gasförmige Fluormethylen gegen Tuberkulose. Nach Untersuchungen von Schuppon sollen diese Fluorverbindungen noch in einer Verdünnung von 1 : 50,000 sehr starke Wirkungen auf das Bakterienleben ausüben. Es hat sich gezeigt, dass die Fluoride auf Thiere innerhalb der gewöhnlichen Grenzen nicht giftig wirken. Bei Menschen stellten sich nach Genuss von 1 g Fluornatrium starke Verdauungsstörungen ein. Nach dieser Richtung hin bedarf es noch weiterer Untersuchungen. Jedenfalls aber darf man annehmen, dass der Anwendung der Fluorverbindungen in der Wundbehandlung nichts entgegensteht.

*Fluorol* ist Fluornatrium, welches von Duclos als Antisepticum warm empfohlen wird. Es soll an Stelle von Sublimat, Höllenstein, Kaliumpermanganat und Formaldehyd gebraucht werden und hemmt fasst augenblicklich und endgültig das Wachsthum

1) Pharm. Ztg. 1895, 404. 2) ebenda 421. 3) Ber. v. E. Merck Jan. 1895. 3) Pharm. Centralh. 1895, No. 21.

aller Fäulnisserreger, während es auf die sogen. chemische Fermentation keinen Einfluss ausübt. Ein Vortheil bei der Verwendung von Fluorol soll nach Lagrange darin bestehen, dass dasselbe die Eiweisskörper nicht coagulirt, wodurch die zu zerstörenden Mikroben oft mit einer schützenden Hülle umgeben werden. Auch sollen nach Einspritzungen mit einer Fluornatriumlösung (1 : 200) weder Schmerzen noch Aetzungen zu beobachten sein. Die Schleimhäute sollen durch das Mittel nicht im Geringsten gereizt werden, aber schon nach kurzer Behandlung mit Fluorol kein Substrat mehr für die erwähnten Mikroorganismen abgeben[1]).

### Schwefel.

Eine von J. C. Gil[2]) angegebene Reaction zum Nachweis von Schwefel beruht darauf, dass heisser, durch Kochen von Luft befreiter Alkohol beim Zusatz von Schwefelalkali oder einer Lösung von Schwefel in Alkali allmählich blau gefärbt wird. Die Färbung verschwindet beim Erkalten und tritt beim Erhitzen wieder auf. 50 cc Alkohol von 95° werden noch durch 0,004 Schwefelleber gefärbt. Um in einem Gemisch freien Schwefel zu erkennen, hat man dem siedenden Alkohol etwas Aetzkali zuzufügen.

Zur *Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen* wird nach L. de Koninck und Ed. Nihoul[3]) die schwefelhaltige Substanz mit Aetzkalk, welcher mit einer Calciumnitratlösung abgelöscht worden ist, in einer Verbrennungsröhre geglüht. Der Inhalt der Röhre wird nach dem Erkalten in ein Gefäss mit Wasser gegeben, Salzsäure hinzugefügt und unter Erwärmen in Lösung gebracht, dann die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

A. v. Asboth[4]) empfiehlt folgende Methode zur *Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.* In einem Nickeltiegel wird 1 g calcinirter Soda und 5 g Natriumsuperoxyd gemischt, und die Mischung mittels einer kleinen Flamme erwärmt, so dass der Tiegel von derselben nicht berührt wird. Wenn die Mischung zu schmelzen beginnt, verstärkt man die Flamme und erhitzt so lange, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit bromhaltiger Salzsäure angesäuert und so lange gekocht, bis der Bromgeruch verschwunden ist. In der so gewonnenen Lösung kann man die entstandene Schwefelsäure direct mit Chlorbaryum bestimmen. Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Schwefels in Flüssigkeiten und Extracten. Erstere sind hierbei unter Zusatz der Hälfte obiger Sodamenge zunächst zur Sirupconsistenz im Nickeltiegel einzudampfen. — Das Verfahren von Asbóth ist dem kürzlich von A. Edinger[5]) angegebenen ähnlich,

---

1) Nouv. Remèdes durch Pharm. Ztg. 1895, 700. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 176. 3) Monit. scientif. 1894, 504. 4) Chem. Ztg. 1895, 2040. 5) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 427; Apoth. Ztg. 1895, 581.

unterscheidet sich aber dadurch von letzterem, dass es für alle schwefelhaltigen Substanzen, die nicht allzu flüchtig sind, anwendbar ist.

## Stickstoff.

Bemerkungen über einige Methoden zum *Nachweis und zur Bestimmung des Empyreuma im Liquor Ammonii caustici* wurden von einem ungenannten Verfasser[1]) veröffentlicht. Nach dem von W. Kinzel (S. Jahresber. 1890, 395) angegebenen Verfahren verbrauchte Muster I (technisches Ammoniak) 7 cc, enthielt somit sehr viel Empyreuma; Muster II (gewöhnliches, käufliches Ammoniak) verbrauchte 0,5 cc, ist also ein gutes Präparat, und Muster III (absolut reines Ammoniak aus chemisch reinem Salmiak dargestellt) verbrauchte 0,2 cc und ist daher als empyreumafrei anzusprechen. — Zum qualitativen Nachweis von Empyreuma empfiehlt Bernbeck (Ph. Ztg. 35, 446) das Untersuchungsobject mit roher Salpetersäure zu überschichten. Bei Gegenwart von Theerproducten soll an der Berührungsstelle ein rother Ring entstehen. Es kann jedoch vorkommen, dass diese Reaction trotz relativ grossem Gehalt an Empyreuma ausbleibt, wie es z. B. mit keinem der drei Muster gelang, den rothen Ring zu erhalten, obgleich Ammoniak I sehr empyreumatisch war. Mithin darf auf die Bernbeck'sche Probe nicht allzu viel Gewicht gelegt werden. — Der Nachweis von Empyreuma, der darauf beruht, dass Kaliumpermanganat entfärbt wird, darf selbstredend nicht in alkalischer Lösung ausgeführt werden, sondern es muss das Ammoniak vorher mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und dem Kaliumpermanganat hinzugefügt werden. 20 cc Ammoniak I entfärbten 2 Tropfen Zehntelkaliumpermanganat erst in 15 Minuten, Ammoniak II und III aber erst nach einem Tage. — Auch die Probe des Deutschen Arzneibuches ist ungenügend, denn sowohl Ammoniak I wie Ammoniak II und III geben, mit einem Ueberschuss von Salpetersäure eingedampft, farblose Rückstände. Wurde dagegen das Ammoniak nicht vollständig gesättigt, so dass eine neutrale Lösung abdampfte, so ergab Ammoniak I einen Rückstand, der an den Rändern gelblich war, Ammoniak II und III dagegen farblose Rückstände. — H. Ost (Journ. f. pract. Chemie [N. F.] 28, 271) benutzt zum Nachweis von Empyreuma den Umstand, dass sich die Pyridinbasen erst dann mit Säure verbinden, wenn alles Ammoniak neutralisirt ist, daher tritt ihr eigenthümlicher Geruch erst dann am deutlichsten hervor, wenn das Ammoniak eben ganz abgestumpft ist. Zur bequemen Ausführung dieser Probe empfiehlt der Verfasser der vorliegenden Arbeit folgenden Modus: ca. 20 cc des Untersuchungsobjectes werden in einem kleinen Becherglase mit der 2—3 fachen Menge Wasser verdünnt, ein Tropfen Methylorange zugesetzt; alsdann lässt man aus einer Bürette verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zufliessen. Mit

1) Pharm. Ztg. 1895, 589.

Hülfe des Indicators lässt sich leicht der Punct erkennen, wo das Ammoniak nahezu gesättigt ist, und alsdann ist der Geruch der Verunreinigungen am schärfsten wahrnehmbar. Einige Tropfen mehr, bis zur sauren Reaction, lassen den Geruch fast ganz verschwinden. Es ist sehr empfehlenswerth, zum Vergleich parallele Proben mit absolut reinem Ammoniak zu machen, wodurch Zufälligkeiten, die von der Individualität des Untersuchenden selbst abhängen, ausgeschlossen bleiben. Kleine Mengen von reinem Ammoniak kann man sich leicht aus reinem Salmiak durch Destillation mit gelöschtem Kalk herstellen. Ammoniak I in beschriebener Weise geprüft, gab einen sehr starken Geruch von Empyreuma; bei Ammoniak II konnte, wenn auch nur schwach, so doch deutlich Pyridin wahrgenommen werden, während bei Ammoniak III die Probe negativ ausfiel. — Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass das käufliche Ammoniak II, trotzdem eine quantitative Bestimmung des Empyreuma negativ ausfiel, einzig durch die Ost'sche Probe deutlich nachgewiesen werden konnte, während alle übrigen Proben nicht befriedigend ausfielen. Hinzugefügt muss allerdings werden, dass die Ost'sche Probe überaus scharf ist und noch ganz geringe Mengen Empyreuma anzeigt, welche einen Ammoniak für pharmaceutische Zwecke noch durchaus nicht unbrauchbar machen.

**Phosphor.**

Zum *Nachweis des Phosphors in thierischen Geweben* hatten Lilienfeld und Monti eine Methode angegeben, bei welcher Pyrogallussäure zur Reduction und Sichtbarmachung der im Gewebe niedergeschlagenen Phosphormolybdänsäure Anwendung findet. Nach Pollacci [1]) hat die Behandlung mit Pyrogallussäure mehrere Nachtheile; er empfiehlt als Reductionsmittel Zinnchlorürlösung. Die Reaction mit Zinnchlorür ist empfindlicher als die mit Pyrogallussäure; die mit Zinnchlorür erhaltenen Präparate sind unter Wasser und Glycerin haltbar.

Eine sehr einfache und, wie uns scheint, für Pharmakopoezwecke geeignete Methode zur *maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure* veröffentlichte C. Glücksmann [2]). Es ist eine Differenzmethode, welche darauf beruht, dass man die Säure mit einer Lösung von absolut chemisch reinem und neutralem Ammonsulfat und darauf mit einer gemessenen, aber überschüssigen Menge Normalammoniak versetzt. Es bildet sich das bekannte Ammoniummagnesiumphosphat, dessen Menge man leicht nach directer Titrirung des überschüssigen Ammoniaks bestimmen kann. Je 3 Mol. verbrauchtes Normalammoniak entsprechen 1 Mol. Phosphorsäure:



$$H_3PO_4 + 3\,NH_3 = (NH_4)_3PO_4$$



$$(NH_4)_3PO_4 + MgSO_4 = MgNH_4PO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Die Titration wird folgendermaassen ausgeführt: 20 cc der

1) Bollet. chimic. farm. 1895, 289.

2) Pharm. Post 1895, No. 13.

Phosphorsäure werden mit destillirtem Wasser zu $^1/_2$ l aufgefüllt. 25 cc dieser Mischung (= 1 cc Säure) versetzt man in einem $^1/_4$ l-Kolben mit ca. 25 cc Normalammoniak, schüttelt um, fügt dann 30—40 cc Magnesiumsulfatlösung (1 : 9) hinzu und füllt schliesslich mit destillirtem Wasser bis zur Marke (250 cc). Nach mehrmaligem kräftigem Umschütteln stellt man die Mischung, aus welcher sich das Ammoniummagnesiumphosphat quantitativ abscheidet, eine Viertelstunde bei Seite und filtrirt dann das gebildete Salz unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln (damit kein Ammoniak verloren wird) in ein bereit gehaltenes trocknes, mit gutem Stöpsel versehenes Gefäss. In dem Filtrat, welches man durch Nachspülen des Salzes und Auffüllen mit destillirtem Wasser wiederum auf 250 cc bringt, wird das überschüssige Ammoniak mittels Oxalsäure und Lackmus zurücktitrirt. Man erfährt auf diese Weise sehr leicht die durch die vorhanden gewesene Phosphorsäure gebundene Menge des Ammoniaks und braucht nur, wie Anfangs angegeben, für je 3 Mol. desselben 1 Mol. dreibasischer Phosphorsäure zu berechnen. Bei der endgültigen Berechnung sind die angewendeten Cubikcentimeter nach dem vorher ermittelten specifischen Gewicht in Gramm umzurechnen.

Beim Prüfen dieser Methode erhielten sowohl Langer [1]) als auch Segalle [2]) sehr gut mit der Gewichtsanalyse stimmende Zahlen und bezeichnet letzterer das folgende Verfahren als für das pharmaceutische Laboratorium am zweckmässigsten. Die phosphorsäurehaltige Lösung wird mit Lackmustinctur und Ammoniak von genau bestimmtem Gehalt (am besten Normallösung) versetzt, bis Bläuung eintritt. Man fügt zur sicheren Erzielung eines Ueberschusses das gleiche Volum Ammoniak noch einmal und ausserdem überschüssige concentrirte Magnesiumsulfatlösung hinzu und verdünnt zur Marke. Im Filtrat bestimmt man das freie Ammoniak acidimetrisch:

3 Mol Ammoniak = 1 Mol. Phosphorsäure.

Ueber neue Methoden zur indirecten *maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure* sind noch folgende Arbeiten zu erwähnen: Bei Anwendung der Restmethode von Maly vermittels Chlorbaryum und Natronlauge erhielt R. Segalle [3]) sowohl in der ursprünglichen Fassung, als auch in der Modification von Maly und Brunner (pharm. Uebungen S. 15) Analysenresultate, welche von den gewichtsanalytisch gefundenen bedeutend abwichen.

J. F. Ruhemann [4]) fällt nun aus dem Phosphat nach Hinzufügen von genügend Natriumacetat zur Bindung der freiwerdenden Salpetersäure mit volumetrischer Silbernitratlösung im Ueberschuss und bestimmt diesen im Filtrat nach Vollhard mit Rhodanammonium und Ferrisulfat als Indicator. Saure Lösungen sind vorher mit Alkalilauge zu neutralisiren, bis Phenolphthaleïn gerade

1) Pharm. Post 1894, 369. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. XXXIV, 33. 3) ebenda. 4) ebenda XXXIII, 185.

geröthet wird. Bei Verwendung eines grossen Ueberschusses von Silberlösung war die nach dieser Methode gefundene Menge der Phosphorsäure zu hoch, und Verfasser räth daher, erst eine Vorbestimmung zu machen; dann überschritten die Differenzen zwischen Rechnung und gefundenem Werth (mit einer Ausnahme) bei einem Gehalt von 1,9 bis 3,8 g Phosphorsäure im Liter nicht 1 %.

Ein von Lindemann und Motteu[1]) angegebenes Verfahren zur *volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure* beruht darauf, dass man die Phosphorsäure in Manganammoniumphosphat überführt, das Mangan in Peroxyd umwandelt und die Phosphorsäure jodometrisch bestimmt.

Eine *vereinfachte Methode der Phosphorsäurebestimmung mittels Molybdänlösungen* hat J. Hanamann[2]) neuerdings ausfindig gegemacht. Mit einer Flüssigkeit, welche auf 100 g Molybdänsäure 1 Liter 10 %igen Ammoniak und $1^1/_2$ Liter Salpetersäure von 1,246 spec. Gew. enthält, gelingt es, auf kaltem Wege durch kräftiges halbstündiges Rühren bei gewöhnlicher Temperatur sämmtliche Phosphorsäure zu fällen, derart, dass der mit Ammoniumnitrat und Salpetersäure ausgewaschene, getrocknete und sehr schwach geglühte Niederschlag von rein schwarzblauer Farbe eine constante Zusammensetzung besitzt und in 100 Gewichtstheilen 4,018 Phosphorsäure enthält. Bei den verschiedenen Farbenübergängen von gelb bis schwarz zeigten sich folgende Gewichtsdifferenzen des Niederschlags.

| | |
|---|---|
| Orange . . . . . . . . . . . . | 1,2805 g |
| Grünlich . . . . . . . . . . . . | 1,2620 „ |
| Blauschwarz, in der Mitte grünlich . | 1,2530 „ |
| Gleichförmig blauschwarz . . . . . | 1,2490 „ |

25 cc der zum Titriren benutzten Natriumphosphatlösung, mit der genannten Molybdänsäurelösung in beschriebener Art behandelt, ergaben einen blauschwarzen, 1,249 wiegenden Niederschlag, welcher mit 0,04018 multiplicirt $0{,}050184 \times 2$, daher in 50 cc 0,10036 Phosphorsäure ergab. 50 cc dieser Lösung enthielten aber 0,1 g Phosphorsäure.

Eine *einfache Aufarbeitung der Molybdänrückstände bei der Phosphorsäurebestimmung* hat H. Bornträger[3]) angegeben.

### Arsen. Antimon. Zinn.

Die *Arsenprobe des Arzneibuches* mit Solutio Stanni chlorati lässt nach Mittheilungen von Geissler[4]) oft im Stich, weil die Zinnchlorürlösung meist nicht sorgfältig aufbewahrt wird. Sobald letztere beim Oeffnen der Flasche nicht mehr raucht, also Salzsäure in reichlichem Ueberschuss nicht mehr vorhanden ist, wird die Probe, welche ohnehin von vielen Zufälligkeiten abhängig

1) Bull. Soc. Chim. 1895, 523; Chem. Ztg. 1895, Rep. 176. 2) Chem. Ztg. 1895, No. 25. 3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 341. 4) Pharm. Centralh. 1895, 591.

ist, unsicher. Verf. hält es deshalb für wünschenswerth, dass in eine Neuausgabe des Arzneibuches wieder eine Probe, welche auf der Entwicklung von $AsH_3$ beruht, aufgenommen würde. Sollen geringe Mengen von Arsen in irgend einem Präparate nicht beanstandet werden, so braucht man nur eine entsprechend kleine Menge des Mittels zur Prüfung vorzuschreiben. Die jetzige Probe zeigt vor Allem auch den Uebelstand, dass kein Körper in wässriger Lösung damit geprüft werden kann, oder doch nur dann, wenn es sich um belangreichere Mengen von Arsen handelt.

Ueber die *Prüfung auf Arsen bei Gegenwart von Selen* berichtet L. Dawydow[1]). Bei der qualitativen Prüfung durch das Bettendorfsche Reagens, welches noch 0,1 mg in 1 cc anzeigt, wird die Reaction durch die Anwesenheit von Verbindungen des Quecksilbers, Goldes, Tellurs und Selens gestört, welche gleichfalls metallisch abgeschieden werden. Aus einer Lösung von seleniger Säure 1 : 1000 wird das Selen durch obiges Reagens sofort als rother Niederschlag ausgeschieden, welcher im Stande ist, gleichzeitig ausgeschiedenes Arsen zu verdecken; dagegen wird eine Lösung 1 : 10,000 braun gefärbt und ist im Aussehen einer reducirten Arsenlösung gleich. Die Gegenwart von seleniger Säure verlangsamt ferner die Wasserstoffentwicklung im Marsh'schen Apparat und vermag die Bildung des Arsenspiegels zu verhindern. So wurde z. B. von 1 mg arseniger Säure in Gegenwart von 18 mg seleniger Säure bei langsamer Wasserstoffentwickelung trotz einer Versuchsdauer von $1^1/_2$ Stunde kein Spiegel erhalten. Zur Erklärung dieser eigenthümlichen Thatsache kann der Verfasser nicht entscheiden, ob sich bei der Reaction eine Verbindung von seleniger Säure mit Arsen oder ein fester Arsenwasserstoff bildet. Für die Praxis erscheint es rathsam, bei Untersuchung von Präparaten wie Schwefelsäure und Schwefelpräparate, in denen neben Arsen auch Selen vorkommen kann, beide durch Schwefelwasserstoff zu fällen, dem Niederschlage, welcher aus Schwefelarsen, Schwefelselen und Schwefel besteht, das Arsen durch Ammoniumcarbonat zu entziehen und dann auf übliche Weise festzustellen.

Versetzt man eine mit Schwefelsäure angesäurte Lösung von *arseniger Säure* mit *Kaliumpermanganat,* so tritt schliesslich eine Braunfärbung ein, von nicht vollständig reducirtem Permanganat herrührend, wodurch das Erkennen der Endreaction erschwert wird. Hält man aber nach Vanino[2]) in Bezug auf Schwefelsäurezusatz gewisse Grenzen ein, und führt man die Reaction in der Wärme aus, so lässt sich die Endreaction leicht am Farbentone feststellen, da der geringste Ueberschuss an Permanganat alsdann eine violette Rothfärbung ergiebt. Die Schwefelsäure darf nur in 10 %iger Verdünnung angewendet werden, muss aber im Ueberschuss vorhanden sein. Erscheint die Endreaction den-

1) Chem. Ztg. 1895, Rep. 70. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, Heft 4.

noch unscharf, so kann man sich eines Ueberschusses von Permanganat bedienen und diesen mit einer genau eingestellten Wasserstoffsuperoxydlösung zurücktitriren. Zur practischen Ausführung der Methode bringt man zu der die arsenige Säure enthaltenden Flüssigkeit eine entsprechende Menge verdünnte Schwefelsäure und versetzt die Lösung nach und nach mit Permanganat, und zwar so lange, bis dieselbe eine intensiv bleibende Rothfärbung besitzt. Hierauf titrirt man mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung zurück und fährt mit der Titration so lange fort, bis die zuerst röthgefärbte Lösung wieder farblos geworden ist. Man zieht dann von der Gesammtzahl der bei dem Versuche hinzugesetzten cc Chamäleonlösung die bis zur Entfärbung erforderlichen cc ab und multiplicirt die sich ergebende Zahl mit dem Titer der arsenigen Säure. Die Zuverlässigkeit der Methode hat Vanino durch eine Anzahl von Versuchen geprüft; er will auch Untersuchungen über die Bestimmungen der Eisenpräparate der Pharmakopöen nach der Methode anstellen.

Die *Trennung des Arsens von anderen Körpern* durch Destillation mit Salzsäure und Ferrochlorid wird nach Friedheim und Michaelis[1]) vortheilhaft in der Weise abgeändert, dass das Eisensalz durch Methylalkohol ersetzt wird. Die Arsensäure wird bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure nicht als solche aetherificirt, sondern zu Arsentrioxyd reducirt, welches sich dann in Form eines Aethers zu verflüchtigen scheint. Eine dreimalige Destillation mit bezw. 50, 40 und 30 cc Methylalkohol vorgenommen, genügte vollkommen. Das vierte Destillat und der Rückstand wurden stets arsenfrei befunden.

C. Friedheim und P. Michaelis[2]) lieferten Beiträge zur *gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens;* dieselben betreffen in erster Linie die Abscheidung des Arsens als arsensaures Ammonium-Magnesium, sowie die Bestimmung des Elements als Trisulfid.

Für die *Bestimmung kleiner Mengen Arsen* empfiehlt Carnot[3]) eine Methode, welche wesentlich genauere Resultate giebt als die seither bekannten Verfahren. Das Arsen wird als Sulfid gefällt, dieses mittels Ammoniak, Silbernitrat und Wasserstoffsuperoxyd in arsensaures Ammonium umgewandelt und letzteres mittels Wismuthsubnitrat in Wismutharseniat übergeführt, das als solches gewogen wird.

Zur *quantitativen Trennung von Arsen, Antimon und Zinn* empfiehlt Hampe[4]) an Stelle des bekannten Rose'schen ein ebenso genaues, aber einfacheres Verfahren.

Zur *Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd* berichtete Brunk[5]). Darnach findet eine Zersetzung des antimonsauren Antimonoxyds beim Glühen zur Bestimmung des

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 1414. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 505. 3) Compt rend. 121, 20. 4) Chem. Ztg. 1894, 1900; Apoth. Ztg. 1895, 9. 5) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 171.

Antimons als Tetroxyd nur dann statt, wenn man bei bedecktem Tiegel glüht; in diesem Fall verdrängen die Flammengase die Luft im Innern des Tiegels und bewirken eine Reduction des Tetroxyds in das flüchtige Trioxyd. Die Fällung des Antimons als Sulfid, Oxydiren des letzteren und Glühen in der angegebenen Weise genügt den höchsten Anforderungen, welche man an eine quantitative Analyse stellen kann.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Antimon und Zinn in Legirungen s. Abschnitt „Nahrungs- u. Genussmittel sowie Gebrauchsgegenstände".

Ueber die *Herstellung von reinem Zinnpulver* theilt Georg Buchner [1]) einige Beobachtungen mit.

## Wismuth.

Zur *Prüfung von Wismuthpräparaten auf Tellur und Arsen* lieferte Enell [2]) einen Beitrag. Darnach werden Wismuthpräparate auf Tellur besser und schärfer mit Zinnchlorür als mit schwefliger Säure geprüft. Die Prüfung auf Arsen kann nicht gemäss der Pharm. Germ. ausgeführt werden, weil häufig dabei vorhandenes Tellur neben dem Arsen ausgefällt wird. Wismuthpräparate werden am besten auf Arsen durch Destillation in Schneider's Apparat mit Chlornatrium, Ferrosulfat und Schwefelsäure geprüft, wobei das in Salpetersäure aufgefangene und dann verdunstete Destillat am zweckmässigsten mit concentrirter Zinnchlorürlösung unter 5 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade und weiterer 12stündiger Maceration geprüft wird. Die Wismuthpräparate des Handels bestehen im Allgemeinen diese Probe sehr gut. Die Prüfungsmethode der deutschen Pharmakopöe ist zu wenig empfindlich, die von der Helvetica aufgenommene Gutzeit-Hager'sche Probe ist allzu empfindlich.

Die *Handelssorten des Wismuthsubnitrats* können nach P. Carles [3]) in leichte und schwere unterschieden werden, von denen aus mannigfachen Gründen die leichte vorgezogen wird. Verf. weist nun nach, dass im Gegentheil die schwere Sorte den Vorzug verdiene, da bei dem leichten Präparate das geringere spec. Gewicht von einem Gehalte an Carbonat herrühre, welch letzteres einen beträchtlichen Theil des Nitrats ersetze. Das leichte Salz enthält demnach weniger Salpetersäure und da gerade von dieser, wie Verf. ausführlich auseinandersetzt, die antibakterielle Wirkung dieses Arzneimittels im wesentlichen abhängt, so muss die Wirkung des leichten Subnitrates der des schweren nachstehen.

*Bismutum phosphoricum solubile* wird nach Gehe u. Co. [4]) in Dresden durch Zusammenschmelzen von Wismuthoxyd, Natron und Phosphorsäure und Pulverisiren der erhaltenen Schmelze gewonnen. Es enthält gegen 20 % Wismuthoxyd, ist leicht und

---

1) Chem. Ztg. 1895, No. 97. 2) Nord. farmac. Tidskr.; durch Pharm. Ztg. 1895, 252. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. Ser. 5, T. 30, 202. 4) Handelsber. 1895, Sept.

vollständig in Wasser löslich, sogar noch im Verhältniss 1 : 2 bis 1 : 3. Derartig starke Lösungen trüben sich aber schon nach kurzer Zeit, während solche von 1 : 20 sich bereits über 24 Stunden und noch dünnere eine längere Reihe von Tagen halten. Die Lösung ist fast neutral, schmeckt gering bitterlich-salzig und wird durch Basen, Säuren, wie auch beim Kochen getrübt. Bisher hat man das Salz mit gutem Erfolge gegen acuten Magen- und Darmkatarrh, als kräftiges Desinfectionsmittel des Darmcanals in Dosen von 0,2 bis 0,5 g drei Mal täglich gegeben; ebenso wird es bei der Wundbehandlung empfohlen. Das von anderer Seite in den Handel gebrachte Bismutol dürfte ein Gemisch dieses Salzes mit Natriumsalicylat sein.

### Bor.

Eine *Prüfung der Borsäure auf Salpetersäure* fehlt im Arzneibuche, trotzdem in den meisten Fabrikaten des Handels Spuren dieser Verunreinigungen wahrnehmbar sind. Am einfachsten findet man sie durch Uebergiessen der Borsäure mit Schwefelsäure und Zusatz einiger Tropfen Diphenylaminlösung. Minder scharf, aber für die Praxis vielleicht auch genügend, ist die von der österreichischen Pharmakopöe aufgenommene Prüfung mit Ferrosulfatlösung [1]).

Eine *höchstconcentrirte Borsäurelösung,* und zwar bis zu 68 %, erhält man durch Auflösung der entsprechenden Menge Borsäure in absolut reinem Glycerin. Die so erhaltene gelatinöse Masse lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen [2]).

### Kohlenstoff.

Neumann Wender [3]) untersuchte verschiedene Sorten *flüssiger Kohlensäure.* Er fand beim Umstürzen der Stahlcylinder, dass aus denselben geringe Mengen schmutziger wässriger Flüssigkeiten tropften. Er sammelte dieselben und unterwarf sie weiteren Untersuchungen. Diese durch suspendirtes Eisenoxyd rothbraun getrübten, nach Petroleum riechenden Rückstände enthielten ca. 2,85 % organische Substanzen (davon 2,12 % Glycerin), 0,58 % Eisenoxydul, 0,11 % Mineralbestandtheile und 94,34 % Wasser. Die Entstehung dieser Rückstände, welche in einem 50 kg-Cylinder ca. 50 g betrugen, erklärt Neumann Wender nicht, er fordert nur zur öfteren Prüfung der flüssigen Kohlensäure von Seiten der Consumenten und zur Abstellung dieser Uebelstände von Seiten der Fabrikanten auf. — Die Verunreinigungen dürften jedenfalls von dem Dichtungsmaterial der Verschraubungen herrühren.

---

1) Pharm. Centralh. 1895, 167. 2) Pharm. Ztg. 1895, 436. 3) Zeitschr. f. d. ges. Kälteindustrie 1895, 10; Pharm. Ztg. 1895, 750.

## b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

### Kalium. Natrium.

Für die *Aufbewahrung der Alkalimetalle* eignet sich nach R. Kissling[1]) ganz besonders das unter dem Namen Sicherheitsöl im Handel befindliche Erdölproduct. In diesem Sicherheitsöl in Schrotform aufbewahrtes Kalium und Natrium hatte nach 1½ Jahren eine silberweisse Farbe.

Nach Untersuchungen von Aslanoglou[2]) giebt die übliche Methode der *Bestimmung von Aetzalkalien neben Carbonaten durch Titriren* einmal mit Methylorange und in einer anderen Probe mit Phenolphthaleïn als Indicator etc. falsche Resultate. Richtige Ergebnisse hat er erhalten, als er zunächst durch Titration mit Methylorange als Indicator die Gesammtalkalinität ermittelte, dann in 25 cc von der Lösung den Kohlensäuregehalt bestimmte. Wird die gefundene Menge Kohlensäure auf Carbonat und weiter auf Aetzalkali umgerechnet und letzterer Betrag von der Gesammtalkalinität abgezogen, so erhält man die richtige Zahl für die vorhandene Menge Aetzalkali.

*Kaliumhydroxyd.* Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt bei *Kali causticum fusum* eine Prüfung auf Natriumhydroxyd, die im Arzneibuch fehlt, in Vorschlag durch folgende Vorschrift:

„Kaliumhydroxyd muss die Flamme violett färben, eine Gelbfärbung darf höchstens vorübergehend eintreten".

Das Arzneibuch gestattet durch die Anwendung von 50 cc Kalkwasser auf 1 g Kaliumhydroxyd einen Gehalt von etwa 14 % Kaliumcarbonat. Die Zulassung einer so starken Verunreinigung ist ohne Zweifel irrthümlich erfolgt. Nach dem Vorschlage von Hirsch ist die Menge des Kalkwassers auf 15 cc ermässigt worden; dies entspricht einem zulässigen Gehalt von etwa 4 % Kaliumcarbonat. Das Arzneibuch lässt die Abwesenheit von Carbonat bei der Prüfung der ätzenden Alkalien dadurch feststellen, dass die Laugen mit überschüssiger Salpetersäure nicht mehr aufbrausen. Die wörtliche Befolgung dieser Vorschrift lässt sehr carbonathaltige Präparate noch als probehaltig erscheinen. Es ist deshalb ein zweckmässigerer Ausdruck vorgeschlagen worden, indem es heisst:

„Kocht man eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 2 cc Wasser mit 15 cc Kalkwasser und filtrirt, so darf das Filtrat, in überschüssige Salpetersäure gegossen, keine Gasblasen entwickeln".

*Liquor Kalii arsenicosi.* Ueber die *Haltbarkeit und Darstellung von Solutio Fowleri* verbreitete sich C. Feuer[4]). Es kam ihm darauf an, zu untersuchen, ob der bis vor Kurzem auch bei uns gebräuchliche Zusatz von Spiritus Melissae oder ob schon der Zusatz von reinem Spiritus im Stande sei, den Gehalt des Liquor Kalii arsenicosi nach und nach zu verändern. Verf. stellte sich

1) Chem. Ztg. 1895, 1682. 2) Chem. News 1894, 70, 166. 3) Apoth. Ztg. 1895, 546. 4) Pharm. Post 1895, No. 34.

deshalb mit vorher genau geprüftem Material eine Lösung von arsenigsaurem Kalium in Wasser her (im Verhältniss der Pharmakopöe) und versetzte gleiche Theile derselben mit Melissengeist und mit reinem Spiritus, während ein Theil unverändert aufbewahrt wurde. Jeder dieser drei Theile wurde wiederum getheilt und die so erhaltenen zahlreichen Fläschchen theils im Lichte, theils im Dunkeln, theils gut verstopft, theils nur mit Wattepfropfen verschlossen sechs Monate lang bei Seite gesetzt. Nach dieser Zeit analysirte Feuer die verschiedenen Proben und fand, dass Luftzutritt und Licht den Liquor nicht wesentlich beeinflussen, dass der Zusatz von Alkohol aber nicht die erwartete conservirende Wirkung ausübt. Feuer empfiehlt des Weiteren, an Stelle des alkalisch reagirenden Liquor Kalii arsenicosi entweder Acid. arsenicosum oder Lösungen von Kaliummetaarsenit anzuwenden, da diese Verbindungen vom Organismus leichter aufgenommen werden als Solutio Fowleri.

Zur *Darstellung von Fowler'scher Lösung* empfiehlt das Bull. de Pharm. de Bordeaux die vorgeschriebene Pottasche durch ihr Aequivalent Aetzkali oder durch Normalkalilauge zu ersetzen. Man soll auf diese Weise ohne Anwendung von Wärme ein Präparat von constanter Alkalinität erhalten. An dieser Alkalinität wird Niemandem etwas liegen; man könnte aber gewiss auch durch Kalilauge bei sorgfältigem Arbeiten eine wirklich neutrale Lösung erzielen.

Die von Garraud vorgeschlagene Methode, zur Darstellung des Liquors, an Stelle von Kaliumcarbonat Kalilauge zu verwenden, hat A. Campbell[1]) auf ihren practischen Werth geprüft.

Schneider[2]) bringt auf's Neue den Ersatz des einfach kohlensauren Kaliums durch eine gleiche Gewichtsmenge doppeltkohlensauren Kaliums vor, welches die arsenige Säure leicht auflöst und damit ein normales Salz bildet, in welchem die arsenige Säure weniger Neigung hat, in Arsensäure überzugehen.

*Bromide in Mixturen.* Nach Dueung's[3]) Beobachtung entwickelt sich freies Ammoniak, wenn man Bromkalium und Bromnatrium zusammen in Wasser löst. Die gleiche Beobachtung hat derselbe mit Alkalijodiden, Lithiumbromid und -jodid neben einem Ammoniumsalz gemacht. Zur Beseitigung des Ammoniakgeschmacks und -geruchs empfiehlt er diese Lösung eine Minute zu kochen, um das Ammoniak auszutreiben. (Das Freiwerden von Ammoniak wird wohl darauf zurückzuführen sein, dass die Alkalijodide und -bromide eine schwach alkalische Reaction besassen. Pharm. Centralh.)

*Kaliumcarbonat.* Die Commission des Deutschen Apothekervereins[4]) bringt für den Artikel Kalium carbonicum folgende Fassung in Vorschlag:

Ein weisses, an der Luft feucht werdendes Salz, das mit 1 Theile Wasser eine klare, stark alkalisch reagirende Lösung giebt. In Weingeist

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, No. 8; Apoth. Ztg. 1895, 640. 2) Apoth. Ztg. 1895, 819. 3) Union pharm. 35, 243. 4) Apoth. Ztg 1895, 546.

ist das Salz nicht löslich. Die wäsrige Lösung desselben braust, mit Weinsäurelösung übersättigt, auf und lässt einen weissen krystallinischen Niederschlag fallen.

Das Salz muss die Flamme violett färben, eine Gelbfärbung darf höchstens vorübergehend eintreten.

Die wässerige Löung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Wird 1 Raumtheil dieser Lösung in 10 Raumtheile Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gegossen, so muss ein gelblichweisser Niederschlag entstehen, welcher bei gelindem Erwärmen nicht dunkler gefärbt werden darf; wird eine Lösung gleicher Stärke mit wenig Ferrosulfat- und Eisenchloridlösung gemischt, gelinde erwärmt, dann mit Salzsäure übersättigt, so darf die Flüssigkeit nicht blau gefärbt sein. Werden 2 cc einer mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung des Salzes, nach Zusatz von 2 cc Schwefelsäure, mit 1 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf zwischen den Schichten eine gefärbte Zone nicht entstehen.

Eine mit Essigsäure übersättigte, wässerige Lösung des Salzes (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung verändert werden; nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure darf in derselben durch Silbernitratlösung erst nach 2 Minuten eine schwache Trübung entstehen.

20 cc einer wässrigen, mit Salzsäure übersättigten Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

In 100 Theilen enthalte das Salz nicht weniger als 94,5 Theile Kaliumcarbonat, 1 g desselben soll daher zur Sättigung mindestens 13,7 cc Normal-Salzsäure erfordern.

Zur *Prüfung von Kal. carbonic. bisdepurat.*, wie es im Handel vorkommt, fordert Vulpius [1]) auf, da nach seinen Erfahrungen in vielen Fällen ein Kaliumcarbonat unter diesem Namen gehandelt wird, welches nicht einmal den vom D. A. B. für rohe Pottasche geforderten Gehalt von 90 % $K_2CO_3$ aufweist. Die Pharm. Ztg. bemerkt hierzu, dass sich die Bezeichnung bisdepuratum nicht auf den Procentgehalt des Präparates bezieht, sondern lediglich so verstanden werden darf, dass das Präparat mit besonderer Sorgfalt durch Abdecken, Sieben und Granuliren von den ihm anhängenden technischen Verunreinigungen befreit, und dadurch zur Verwendung in der Bäckerei u. dgl. brauchbarer gemacht worden ist.

*Liquor Kalii carbonici.* Dieses Präparat greift die Glasgefässe stark an und wird dadurch mit Bestandtheilen des Glases verunreinigt. Da dasselbe nur höchst selten verordnet wird, schlägt die Commission des Deutschen Apothekervereins [2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches Streichung aus dem Arzneibuche vor.

*Kaliumchlorat.* Dieselbe Commission [3]) bringt für den Artikel *Kalium chloricum* folgende Fassung in Vorschlag:

Farblose, glänzende, blätterige oder tafelförmige Krystalle oder Krystallmehl, in 16 Theilen kaltem, in „2“ Theilen siedendem Wasser und in 130 Theilen Weingeist löslich. Die wässerige Lösung färbt sich, mit Salzsäure erwärmt, grüngelb und entwickelt reichlich Chlor; mit Weinsäurelösung giebt sie allmählich einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

---

1) Südd. Apoth. Ztg. 1895, No. 98. 2) Apoth. Ztg. 1895, 556. 3) ebenda 547.

Viele leicht oxydirbare Substanzen entzünden sich beim Zusammenreiben mit dem trockenen Salze unter Explosion.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat-, noch durch Silbernitrat-, noch durch Baryumnitratlösung verändert werden.

20 cc der ebengenannten wässerigen Lösung dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 cc Natronlauge, sowie mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, so darf sich ein Geruch nach Ammoniak nicht entwickeln.

*Verfahren zur Darstellung von Kalium chloricum unter Anwendung von Zinkoxyd.* D. R.-P. No. 81804 von K. J. Bayer in Brünn.

Eine *Verfälschung von chlorsaurem Kalium* durch Alaunpulver hat F. Vigier[1]) beobachtet, und zwar fand derselbe in gepulvertem chlorsauren Kalium 30 % Alaunpulver zugemischt. Es ist dies eine Verfälschung, welche noch nirgends angeführt erscheint und von jedem Apotheker sofort gefunden werden wird.

*Kaliumjodid.* Die Beobachtung, dass sich vollständig klare und farblose Lösungen von Kal. jodatum nach dem Filtriren roth färben, dürfte nach Hager[2]) auf einen Mangangehalt des Filtrirpapieres zurückzuführen sein.

*Feucht gewordenes Kalium jodatum* lässt sich nach Mittheilungen von Ronde[3]) wieder brauchbar machen. Man erhitzt ein solches Präparat einen Tag lang unter öfterem Umrühren in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade, lässt dann im Trockenschranke stehen und füllt das nun haltbare Salz kalt in Glasstöpselgläser.

*Kaliumnitrat.* Die Commission des Deutschen Apothekervereins[4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt bei dem Artikel Kalium nitricum eine Prüfung auf Natriumsalze, sowie auf Kalk und Magnesia in Vorschlag:

Das Salz färbt die Flamme violett, eine Gelbfärbung darf höchstens vorübergehend eintreten.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf Lackmuspapier nicht verändern, muss mit Natriumcarbonatlösung gemischt, klar bleiben und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser u. s. w.

*Kaliumpermanganat.* Dieselbe Commission[5]) bringt bei dem Artikel *Kalium permanganicum* folgende Aenderungen in Vorschlag:

Dunkelviolette, fast schwarze Prismen mit stahlblauem Glanze, welche mit „16" Theilen Wasser eine blaurothe Lösung geben. Die wässerige Lösung (1 = 1000) ist ohne Wirkung auf Lackmuspapier und wird durch Ferrosalze, schweflige Säure, Oxalsäure, Weingeist und andere „oxydirbare" Körper „reducirt" u. s. w.

Das Salz sei trocken; „erhitzt man" 0,5 g desselben mit 2 cc Weingeist und 25 cc Wasser zum Sieden, so „muss" ein farbloses Filtrat „entstehen" u. s. w.

---

1) Durch Pharm. Ztg. 1895, 298. 2) Pharm. Ztg. 1895, 468. 3) ebenda 652. 4) Apoth. Ztg. 1895, 547. 5) ebenda 555.

*Kaliumsulfat.* Dieselbe Commission [1]) schlägt vor, dem Absatz 2 des Artikels *Kalium sulfuricum* folgende Fassung zu geben:

Das Salz muss die Flamme violett färben, eine Gelbfärbung darf höchstens vorübergehend eintreten.

*Kalium sulfuratum.* Die Vorschrift des D. A.-B. zu diesem Präparat (1 Schwefel und 2 Pottasche) stammt aus der Zeit, wo man nur die aus Asche hergestellte minderwerthige Pottasche kannte. Beim Zusammenschmelzen von Pottasche, die mindestens 90 % Kaliumcarbonat enthält, und Schwefel in dem Verhältniss von 2 : 1 entsteht ein Präparat, das unzersetztes Kaliumcarbonat enthält. Es ist deshalb von derselben Commission [2]) das von B. Hirsch angegebene Verhältniss von 4 Th. Schwefel und 7 Th. Pottasche und ausserdem für Absatz B. des Artikels folgende Fassung in Vorschlag gebracht worden:

Erhitzt man die wässerige Lösung (1 = 20) mit überschüssiger Essigsäure, so soll sich unter Abscheidung von Schwefel reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln; aus der erkalteten und filtrirten Flüssigkeit scheidet sich, auf Zusatz von Weinsäurelösung, ein weisser krystallinischer Niederschlag aus.

Ein Peitzsch [3]) patentirtes Verfahren zur *Darstellung von Kalium sulfuratum und Natrium sulfuratum im Grossen* beruht auf der Reduction von Sulfaten zu Sulfiden durch Kohle.

*Dihydroxyweinsäure als Reagens auf Natrium* empfiehlt Fenton [4]). Die von Kekulé aufgefundene Dihydroxyweinsäure fällt Natrium aus seinen Salzen und gestattet dessen Nachweis noch bei einem Gehalt von weniger als 1 %.

*Natriumborat.* E. Dresel und J. Lennhoff (D. R.-P 83084) wollen *Borax gewinnen* durch Umsetzung von Natriumchlorid oder -Sulfat mit Ammoniumbiborat, wobei Borax und Salmiak bezw. Ammonsulfat resultiren.

*Borax* ist im unbedeckten Tiegel in der Weissglühhitze *flüchtig* und zwar unzersetzt, wie die Analyse des Rückstandes zeigte [5]).

Mischt man *Lösungen von Alaun und Borax*, so bildet sich ein Niederschlag, der nicht, wie man bisher annahm, aus basischem Aluminiumborat, sondern aus Aluminiumhydroxyd besteht. Um sich davon zu überzeugen, wäscht man den Niederschlag vorsichtig mit kaltem Wasser aus und prüft ihn dann auf Borsäure; man wird aber keine Spur darin finden. Bei Verwendung als Gurgelwasser thut der Niederschlag keinen Schaden; anders ist dies, wenn die Flüssigkeit zum Inhaliren benutzt wird. Hier empfiehlt es sich, das Aluminiumhydroxyd abzufiltriren, um eine Verstopfung der Röhren zu vermeiden; angestellte Versuche ergaben, dass die freie Borsäure allein der wirksame Bestandtheil ist [6]).

*Glycerin* und *Borax* verbinden sich bekanntlich in der Weise mit einander, dass das Glycerin einen Theil des Alkalis sättigt und dafür Borsäure freimacht. Das American Journ. of Pharm. [7]) berichtet über einen Fall, wobei eine Mischung von Tinctura Rhei

---

1) Apoth. Ztg. 1895, 555. 2) ebenda. 3) Pharm. Ztg. 1895, 358. 4) Chem. News 1894, 70, 302. 5) Chem. Ztg., Repert. 1895. 6) Journ. de Pharm. d'Anvers 1895, 220. 7) Pharm. Centralh. 1895, 603.

aquosa mit Glycerin das Glas zertrümmerte, weil die durch das Glycerin freigemachte Borsäure die Kohlensäure des Kaliumcarbonats in der Rhabarbertinctur freimachte.

L. Barth [1]) hat sich eingehender mit *Alkaliboraten* und *Boroborat* beschäftigt. Die verschiedenen Handelssorten eines und desselben Präparates zeigten die verschiedenartigsten Zusammensetzungen, und hat Verf. kein Alkali- oder Erdalkaliborat gefunden, welches genau die angegebene Zusammensetzung gehabt hätte. Es kann hieraus geschlossen werden, dass die fabrikmässige Herstellung der Alkaliborate eine mangelhafte ist, wahrscheinlich dissociiren sich die Alkaliborate durch das Eindampfen der Lösungen: das Alkali bleibt in den Mutterlaugen, und die Borsäure krystallisirt mit etwas Alkali. Das officinelle Natriumborat Na O, 2 Bo $O_3$ scheint allein etwas beständiger in seiner Zusammensetzung zu sein, der grösste Theil der untersuchten Proben entsprach genannter Formel. Das in der Therapie zur Anwendung kommende „Boroborat" verdient seinen Namen nicht und besitzt keineswegs eine constante Zusammensetzung. Versuche zur Ermittelung seines antibacteriellen Werthes ergaben, dass dasselbe in die Klasse der schwächsten Antiseptica gehört: seine Wirksamkeit gegen Mikroben ist nicht stärker als die des officinellen Borax.

*Darstellung von Natriumbicarbonat.* D. R.-P. No. 79221 für Emil Carthaus in Würzburg.

Zur *Prüfung von Natrium bromatum durch den Geschmack* empfiehlt Peeters [2]) eine nicht gerade wissenschaftliche, aber sehr einfache Methode. Derselbe hat gefunden, dass Bromnatrium, welches mehr als die erlaubten 5 % Wasser enthält, wenn man ein Körnchen auf die Zunge bringt, nur einen salzartigen Geschmack erkennen lässt. Vorschriftsmässiges Natr. bromat. dagegen bringt ein ganz charakteristisches brennendes Gefühl hervor, während Kalium- und Ammoniumbromid das Gefühl der Kälte erzeugen. Peeters empfiehlt deshalb vor der weiteren Prüfung des Bromnatriums eine Geschmacksprobe.

Ueber die *Einwirkung von Jod auf Liquor Natrii hypochlorosi;* von M. Klar [3]). Die Frage: „In welcher Art verläuft der chemische Process, wenn man zu 40,0 Liq. Natr. hypochlorosi 5,0 Tinct. Jodi und nach deren Entfärbung 10,0 Spiritus hinzufügt, und woraus besteht der beim Weingeistzusatze entstehende flockige weisse Niederschlag?" beantwortet M. Klar dahin, dass der Niederschlag aus jodsaurem Natrium neben wenig jodsaurem Calcium besteht, letzteres wahrscheinlich aus einem Kalkgehalt des angewandten Liq. Natr. hypochlorosi herrührend.

*Natriumpersulfat.* R. Löwenherz [4]) mischt nach einem patentirten Verfahren concentrirte Natronlauge mit festem Ammoniumpersulfat; durch das Gemenge wird ein Luftstrom geleitet,

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 303. 2) Annal. de Pharm. 1895, 12. 3) Pharm. Ztg. 1895, 173. 4) Zeitschr. f. angew. Chem.; durch Pharm. Centralh. 1895, 15.

der das Ammoniak hinwegführt, welches wiedergewonnen werden kann. (Das durch Einleiten des Ammoniaks in Schwefelsäure gewonnene Ammoniumsulfat kann zur Darstellung neuer Mengen des Persulfats dienen, indem man es in schwefelsaurer Lösung der Elektrolyse unterwirft.) Bei geeigneter Concentration erfolgt dann das Auskrystallisiren des Natriumpersulfats in kurzer Zeit. Das Natriumpersulfat zersetzt sich mit Wasser: $Na_2S_2O_8 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_3 + O$; es soll deshalb in der Bleicherei, sowie als Antisepticum Verwendung finden.

Eine zusammenfassende Uebersicht über *Darstellung, Eigenschaften* und *Verwendung des Natriumsuperoxyds* veröffentlichte H. Eckenroth[1]).

## Ammonium.

*Ammoniumcarbonat. Verfahren zur Darstellung von reinem kohlensauren Ammoniak* von C. Raspe[2]) in Weissensee bei Berlin.

*Ammoniumchorid.* Es existirt *Salmiak* im Handel, der sich bei längerer Aufbewahrung rosa färbt. Legt man ihn an's Tages- oder Sonnenlicht, so wird er wieder weiss; die Färbung kehrt aber nach einiger Zeit wieder. Rhodansalz, das mitunter darin vorkommt, ist nicht die Ursache der Erscheinung, obwohl man dies bei dem meist vorhandenen geringen Eisengehalt des Salmiaks vermuthen könnte. Es handelt sich vielmehr um Spuren Theerfarbstoff (aus den verarbeiteten Gaswässern). Die Prüfung nach dem Arzneibuche — Verdampfen im Wasserbade mit Salpetersäure — lässt hier im Stich, ebenso die von anderer Seite empfohlene Prüfung mit Kaliumpermanganatlösung. Dagegen führt es meist zum Ziele, wenn der Salmiak im Trockenschranke bei 60 bis 70° ausgetrocknet wird, wobei das ursprünglich weisse Pulver den grauen bis rosafarbenen Ton annimmt[3]).

*Ammonium persulfuricum* $(NH_4)_2S_2O_8$ bildet kleine, farblose Krystalle, die sich in Wasser trübe lösen; die wässerige Lösung entwickelt beim Erwärmen activen Sauerstoff. Nach den Beobachtungen von Leonhard Wacker[4]) (Centralbl. f. Bacteriolog. 1894, 503) ist das Ammoniumpersulfat in 0,5 bis 2 %ig. Lösung ein wirksames Desinficiens; praktisch verwerthbar ist diese Eigenschaft zur Conservirung und Desodorirung von Nahrungsmitteln etc. besonders deshalb, weil das Präparat nahezu unschädlich ist. Medicinisch ist es als Ersatz für Kaliumpermanganat, z. B. in Mundwässern, brauchbar[5]).

## Aluminium.

Nach G. Schreiber[6]) ist zur *Bestimmung der freien Säure in schwefelsaurer Thonerde* folgendes Verfahren sehr zu empfehlen: 10 g des Salzes werden in etwa 20 cc warmen Wassers

1) Pharm. Ztg. 1895, 405. 2) D. R.-P. No. 83,556. 3) Pharm. Centralh. 1895, 167. 4) Centralbl. f. Bacteriol. 1894, 503. 5) Bericht von E. Merck, Jan. 1895. 6) Chem. Ztg. 1895, 262.

im 150 cc-Kölbchen gelöst und dann mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Vom Filtrat werden 50 cc mit 100 cc Wasser in einer Porzellanschale verdünnt, mit dem Indicator versetzt und mit $^1/_{10}$ Normallauge titrirt. Als Indicator verwendet man alkoholische Hämotoxylinlösung (0,1 = 100). Bei letzterer ist die Titrirung beendet, sobald sich ein schwachröthlicher Farbenton zeigt.

### Calcium.

Zur *Bestimmung von Calciumoxyd neben kohlensaurem Kalk in ungelöschtem Kalk* löst man die Substanzprobe von 1 g in 150 cc einer 10 %igen Zuckerlösung durch 20 Minuten langes Schütteln (Bildung von Kalksaccharat) und analysirt die filtrirte Lösung entweder durch Titration mit Salzsäure oder durch Fällung des Calciums als Oxalat. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass Magnesia, Eisenoxyd, Calciumcarbonat von der Zuckerlösung nicht aufgenommen werden [1]).

H. Veley [2]) fand bezüglich der *Einwirkung von Salzsäure auf Calciumoxyd*, dass trocknes Salzsäuregas auf gebrannten Kalk bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Temperaturen bis zu 40° nicht einwirkt, dass aber bei 80° eine Einwirkung stattfindet.

Zur *Darstellung des Kalkwassers* empfiehlt Maerker [3]) folgende Vorschrift: In eine grosse ca. 15 kg haltende Glasflasche bringt man den in einer Steingut- oder Porzellanschale aus reinem gebrannten Marmor (Calcar. ust. e Marmore) 0,5 bis 1 kg, für sich in üblicher Weise hergestellten Kalkbrei, giesst ziemlich die Flasche mit kohlensäurefreiem destillirten Wasser voll und schüttelt während der nächsten zwei Tage die erhaltene verdünnte Kalkmilch kräftig durch. Erst dann ist das Wasser gebrauchsfertig, welches man behufs schnellerer Filtration mit einem Heber in eine, oder wenn nicht noch eine so grosse vorhanden, in zwei andere Flaschen vom Bodensatze vorsichtig abzieht. Man filtrirt nun das zum Gebrauche vorräthige Wasser einfach, unter Bedeckung des Trichters mit einer Glasplatte, in vorher gespülte Wein- oder Brunnenflaschen, die man vollständig füllt und mit paraffinirten Korkstopfen auf's Sorgfältigste verschliesst, Glasstöpselgläser eignen sich hierzu nicht. Der in der Flasche befindliche Rückstand von ungelöstem $Ca(OH)_2$ wird dann abermals ein oder mehrere Male derselben Procedur unterworfen, wobei man nur darauf zu achten hat, dass die Flasche immer wieder mit möglichst kohlensäurefreiem Wasser bis fast unter den Stopfen angefüllt sein muss, um noch ein Durchschütteln zu ermöglichen. Auf diese Weise stehen immer und immer wieder grössere Kalkwassermengen zur Verfügung, indem man nach einigen Tagen, event. erst bei Bedarf, mit dem Heber abzieht und filtrirt. Erst wenn das Wasser nicht mehr den vorgeschriebenen alkalischen

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1894; durch Pharm. Centralh. 1895, 675.
2) Chem. Ztg. 1895, 123. 3) Pharm. Ztg. 1895, 837.

Gehalt zeigt, beseitigt man den Inhalt und reinigt die Flasche mit roher Salzsäure, bevor man zu einer Erneuerung schreitet. Nothwendiger Weise muss man nur feste platte Stücken von Marmorkalk verwenden und nicht bereits durch Wasser- und Kohlensäureanziehung zerfallenen.

*Calciumborat*, $CaB_4O_7$, ist weisses Pulver, das sowohl von Chlorcalcium, als auch von Boraxlösungen aufgenommen wird [1]).

*Calcaria chlorata*. Der Vorschlag, den geforderten Gehalt an wirksamem Chlor um 5 % herabzusetzen, hat eine Majorität innerhalb der Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches nicht gefunden. Der Chlorgehalt der Handelswaare ist meist höher als der vom Arzneibuche geforderte und nimmt bei guter Aufbewahrung auch nicht so schnell ab. Da der Chlorkalk im Arzneischatze gar keine Rolle spielt, sondern meistens nur zu Desinfectionszwecken Anwendung findet, so ist Streichung dieses Präparates aus dem Arzneibuche beantragt worden. Dieser Vorschlag hat zwar eine Reihe von Befürwortern, aber keine Mehrheit gefunden [2]).

Zum *Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des chlorsauren Kalks im Chlorkalk* hat R. Fresenius [3]) ein Verfahren mitgetheilt, welches auf der Thatsache beruht, dass unterchlorigsaure Salze durch essigsaures Bleioxyd unter Bildung von Bleisuperoxyd zersetzt werden, während chlorsaure Salze unverändert bleiben.

*Calciumcarbonat*. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt folgende Aenderungen an dem Artikel „*Calcium carbonicum praecipitatum*“ in Vorschlag:

Abs. 1. „Ein“ u. s. w.

Abs. 2. „Wird“ 1 Theil Calciumcarbonat mit 50 Theilen „ausgekochtem“ Wasser geschüttelt, „so darf das“ Filtrat nicht alkalisch „reagiren“ und beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht „hinterlassen“.

Abs. 4. Die „aus 1 g Calciumcarbonat mit 20 cc Normal-Salzsäure hergestellte und ausgekochte“ Lösung darf durch Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden.

Begründung: Bei der Prüfung auf fremde Salze ist zum Ausschütteln des Calciumcarbonates ausgekochtes Wasser vorgeschrieben. Durch Uebersättigung einer mit einem Ueberschusse von Salzsäure hergestellten Lösung des Salzes mit Ammoniak werden nur Thonerde und Calciumphosphat ausgeschieden. Die vorgeschlagene Aenderung lässt auch noch 1 % Magnesia mit Sicherheit erkennen. Die Forderung eines völlig chlorfreien Präparates vertheuert dasselbe unnöthig. Die Prüfung auf Chlor (Abs. 3) ist daher nicht verändert worden. Als Reagens lässt sich leicht eine kleine Menge des Salzes völlig von Chlorverbindungen befreien.

*Calciumpermanganat* gleicht in seinem Aeusseren dem Kalium-

---

1) Ber. v. E. Merck Jan. 1895. 2) Apoth. Ztg. 1895, 545. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, No. 17; Apoth. Ztg. 1895, 676. 4) Apoth. Ztg. 1895, 545.

permanganat, nur ist es etwas weniger deutlich krystallinisch; es ist in Wasser ungemein leicht löslich. Nach Bordas[1]) ist das Calciumpermanganat ein Antisepticum von ausserordentlicher Wirksamkeit, welches dem Sublimat bezw. der antiseptischen Wirkung weit überlegen ist. Zugleich wirkt es weder kaustisch noch toxisch. Die antiseptische Wirkung des Calciumpermanganats ist 100 Mal grösser als jene des Kaliumpermanganats, was damit zu erklären ist, dass sich das erstere in der Kälte bei Berührung mit organischen Substanzen in Sauerstoff, Manganoxyd und Kalk rasch zersetzt. Das Calciumpermanganat dürfte aus diesen Gründen vor Allem auch zur Desinfection von verdorbenem Trinkwasser herangezogen werden können.

## Magnesium.

*Darstellung reinen krystallinischen neutralen Magnesiumcarbonats.* D. R.-P. 78767 für Karl Kippenberger in München. Zur Trennung des Magnesiumcarbonats von den Carbonaten des Calciums, Mangans und von Eisenhydroxyd werden die magnesiahaltigen Gesteine in Salzsäure gelöst, worauf man das Eisen durch Salpetersäure oxydirt und das Ganze mit Sodalösung fällt. Der Niederschlag wird in der Kälte und eventuell unter Druck mit Alkalicarbonatlösung extrahirt. Die in der Lösung befindliche Doppelverbindung von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Alkali zerlegt sich beim Stehen und scheidet neutrales Magnesiumcarbonat von der Zusammensetzung $4\,MgCO_3 + 15\,H_2O$ ab.

Ueber die *chemischen Vorgänge bei der Einwirkung einzelner wasserlöslicher Salze auf die Carbonate der alkalischen Erden und auf Magnesiumcarbonat;* von C. Kippenberger[2]).

Ueber die Darstellung eines neutralen (hydroxydfreien) *Magnesiumcarbonats* giebt Verf. unter Hinweis auf frühere Arbeiten u. a. folgende Methode an: Man glüht die Magnesiumcarbonat haltenden Gesteine, Magnesit, Dolomit usw., wodurch sich das Carbonat in feines Oxyd verwandelt, welches mit Alkalicarbonaten leicht umzusetzen ist. Die beim Glühen der Gesteine entweichende Kohlensäure wird in die Alkalilauge geleitet, wodurch immer wieder soviel Alkalicarbonat regenerirt wird, wie der Process grade erfordert. Zum Schlusse macht Verf. noch einige Bemerkungen über die *Magnesia usta* der verschiedenen Pharmakopöen. Er hat von 18 Proben aus verschiedenen Bezugsquellen nur eine einzige als carbonatfrei erkannt und glaubt, dass die Anforderungen des D. A.-B. in Bezug auf den Carbonatgehalt der Magnesia usta zu hohe seien (?).

*Magnesiumsulfat aus Mineralwasserrückständen.* Ein vollständiges Ausfällen des Eisens bewirkt Latsche[3]) nach der Me-

1) Séance de l'académie de Medécine Paris 1895 vom 25. Juni.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 245. 3) Pharm. Ztschr. f. Russl. 1895, 37.

thode von Tschirikow, welche darin besteht, dass man die Lösung mit frisch bereiteter Kalkmilch mischt. Schon am nächsten Tage war das Eisen so vollständig ausgefällt, dass keine Spur mehr davon in der Salzlösung nachzuweisen war. Hierauf wurde dieselbe, welche noch Thonerde und Spuren von Chlorverbindungen enthielt, zur Krystallisation eingedampft und das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. Den sehr einfachen Process zur Verarbeitung der Mineralwasserrückstände beschreibt Latsche darnach kurz auf folgende Weise: Zum Sammeln der rohen Salzlösungen dient ein grosser hölzerner, am Boden mit einem Hahn versehener Bottich, dessen Boden einige Zoll hoch mit Glassplittern und Sand bedeckt ist. Die ganze Lösung des Magnesiumsulfats lässt man aus dem ersten Bottich in einen zweiten abfliessen und mischt sie in letzterem mit Kalkmilch. Nach Klärung der Flüssigkeit zieht man dieselbe durch einen zweckmässig angebrachten Hahn in die Krystallisationsgefässe ab und verarbeitet sie dort weiter auf die bekannte Weise.

**Eisen.**

Bezüglich der *Darstellung des Ferrum reductum* des Handels äusserte sich Glücksmann[1]) auf Grund sehr eingehender Versuche ungefähr dahin, dass ein grosser Theil der im Handel befindlichen Präparate in der Weise dargestellt werde, dass dem gewöhnlichen Eisenpulver der Schwefel- und Kohlenstoffgehalt durch Glühen im Wasserstoffstrom entzogen werde. Gehe u. Co. weisen dagegen darauf hin (ebendas.), dass bei einer solchen Behandlung im Grossen die aufeinander liegenden dicken Lagen im Innern so viel S zurückbehalten, dass die mehr oder minder dicke entschwefelte Oberfläche auf die schwefelhaltige Hauptmenge keinen grossen Einfluss ausüben kann.

C. Glücksmann[2]) lieferte weitere Beiträge zur *Charakteristik des Ferrum hydrogenio reductum* (s. auch S. 200). Die feinpulverige Beschaffenheit kann als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal von Ferrum reductum und Ferrum pulveratum ebensowenig angesehen werden, wie die Farbe; nur der völlige Mangel an Glanz und das entsprechend hohe relative Volum sind zuverlässige Criteria der Echtheit eines chemisch reinen Ferrum reductum. Der Gesammteisengehalt des letzteren wird übrigens viel einfacher als durch die Titration und hinreichend genau mittels der Glühprobe bestimmt: 0,5 g reducirtes Eisen sollen nach viertelstündigem Glühen an der Luft eine Gewichtsvermehrung von 0,18 g erfahren, was etwa einem Gesammteisengehalte von 95 % entspricht. Auch ist die Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit des Ferrum reductum in verdünnten Säuren für die Beurtheilung des Präparates nicht unwichtig.

Zum *Nachweis von Eisenoxydsalzen* bedient man sich bekanntlich unter Anderem der Reaction mit Rhodankalium; eine

1) Zeitschr. des österr. Apoth.-Ver. 1895, No. 24—27. 2) ebenda.

Verschärfung dieser Reaction besteht darin, dass man die rothe Mischung mit Aether schüttelt, welcher dadurch mehr oder weniger roth gefärbt erscheint. Nach H. v. Kéler und G. Lunge [1]) genügt 0,1 cc einer Eisenlösung, welche in 1 cc 0,00001 g Eisen enthält, um den Aether deutlich rosa zu färben; mithin ist auf diesem Wege $^{1}/_{1000}$ mg Eisen leicht nachweisbar.

Lässt man eine Eisenchlorür enthaltende *Eisenchloridlösung* längere Zeit in geschlossenen Gläsern dem *Einfluss des Lichtes* ausgesetzt stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von der Zusammensetzung eines Oxychlorids: $FeCl_3 . 6Fe_2O_3 + 9H_2O$ aus. Im Dunkeln findet dieser Vorgang nicht statt; ebenso nicht bei Verwendung reiner Eisenchloridlösung [2]).

Wie Herissey [3]) durch verschiedene Versuche gezeigt hat, wird der *Rohrzucker durch Eisenchlorid* sehr bald zum Theil *invertirt*, besonders in sauren Säften und unter Einfluss des Lichtes.

*Eisenjodür ohne Geschmack* stellt man sich folgendermaassen dar: Man bringt wie üblich, 81,85 g Jod mit so viel Wasser und Eisen zusammen, um Eisenjodür zu erhalten. Im Filtrat löst man 40,87 g Jod. Andererseits löst man 130,25 g Citronensäure in der nöthigen Menge Wasser und sättigt genau mit Pottasche; dann giesst man die erhaltene Lösung in die Jodlösung und verdampft, sobald die Grünfärbung eingetreten ist, vorsichtig zur Trockne, wodurch man eine blumenkohlartige Krystallmasse erhält. Das Salz ist beständig, ausser in directem Sonnenlichte. Um geschmacklosen Jodeisensirup zu erhalten, löst man diejenige Menge des Salzes in wenig Wasser und Sirup, welche dem von der betreffenden Pharmakopöe vorgeschriebenen Jodgehalte entspricht [4]).

Eine *Verfälschung von Ferrum oxydulatum nigrum durch Ebur ustum* und ähnliche Materialien hat Dulière [5]) beobachtet.

## Silber.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins [6]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt bei dem Artikel *Argentum foliatum* einige redactionelle Aenderungen in Vorschlag.

Zarte Blättchen von reinem Silberglanze, „die sich" in Salpetersäure zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit „lösen"; Salzsäure „fällt aus dieser einen weissen, käsigen" Niederschlag, „der" in Salpetersäure unlöslich „ist, sich in" Ammoniakflüssigkeit „aber" leicht „löst".

Dieselbe Commission [7]) schlägt bei dem Artikel *Argentum nitricum* folgende Aenderungen vor:

„Weisse u. s. w. Stäbchen, die u. s. w. löslich sind.
Erhitzt man ein Gemisch aus 1 Raumtheile der wässerigen Lösung

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 669. 2) Journ. de Pharm. et de Chimie 2, 250. 3) ebenda 1895, 6; Pharm. Ztg. 1895, 742. 4) Journ. de Pharm. et de Chimie 1895, 171. 5) Annal. de Pharm.; durch Pharm. Ztg. 1895, 298. 6) Apoth. Ztg. 1895, 545. 7) ebenda.

(1 = 10) und 4 Raumtheilen verdünnter Schwefelsäure zum Sieden, so darf sich dasselbe nicht trüben u. s. w.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Es wird beantragt, für dieses Präparat den Lichtschutz wieder vorzuschreiben. Es ist ja richtig, dass ein reines Silbernitrat sich am Licht nicht verändert, wenn Staub und Feuchtigkeit davon ferngehalten sind. Dieses ist aber bei dem oftmaligen Oeffnen des Gefässes, wie es in der Apotheke nöthig wird, nicht möglich.

### Kupfer.

Zum *Nachweise von Eisen bei Gegenwart von viel Kupfer* löst man nach Mahieu[1]) 1 g Kupfersulfat in 10 cc Wasser und fügt einige Tropfen einer 10 %igen Natriumsalicylatlösung zu; bleibt nun die Flüssigkeit moosgrün (eine Braunfärbung würde grosse Mengen Eisen anzeigen), so fügt man 0,5 bis 1 g Kaliumchlorat zu und kocht einige Minuten. Eine Bräunung würde jetzt eine Verunreinigung mit Eisen anzeigen, während die Grünfärbung bei Abwesenheit von Eisen bestehen bleiben würde.

Zur *qualitativen Bestimmung von Kupfer* mischt man einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 1 cc concentrirter Bromwasserstoffsäure. Bei Gegenwart von viel Kupfer färbt sich die Flüssigkeit purpurroth. Sind nur geringe Spuren des Metalls vorhanden, so tritt blauviolette Färbung ein. An Stelle der Säure kann man auch ein Gemenge von Kaliumbromid und concentrirter Phosphorsäure anwenden, nur ist es dann nothwendig, zu erwärmen und wieder erkalten zu lassen. In der kalten Flüssigkeit erkennt man dann die Farbenreaction, selbst wenn nur $^1/_{10}$ mg Kupfer in einem Liter der zu prüfenden Flüssigkeit vorhanden gewesen ist. Die Probe würde also noch schärfer sein, als die bekannte Ferrocyankaliumreaction[2]).

Einem längeren Aufsatz über die *Grenze der Empfindlichkeit der Kupferreactionen* von Schlagdenhauffen[3]) entnehmen wir folgende interessante Angaben. Die Blaufärbung durch Ammoniak ist bei der Verdünnung von 1 Th. Kupfersalz auf 1000 Th. Wasser deutlich sichtbar; bei grösserer Verdünnung (1 : 10,000) muss man schon durch Vergleichen mit Lösungen von bekanntem Gehalt an Kupfer sich helfen. — Ferrocyankalium giebt mit Kupfersalzen noch in der Verdünnung 1 : 20,000 eine rosenrothe Färbung, wenn man die Ferrocyankaliumlösung vorsichtig und sehr verdünnt zufügt. — Die Reaction mit Guajakharztinctur (dieselbe ist bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen nicht anwendbar) wird nach Angabe des Verfassers am besten folgendermaassen ausgeführt und erreicht dann einen hohen Grad von Feinheit. Man verdampft die Lösung unter Zusatz von Chlor- oder Bromalkalien, am besten von Brombaryum zur Trockne und fügt Guajakharztinctur tropfenweise hinzu; die Empfindlichkeit beträgt dann

1) Durch Pharm. Centralh. 1895, 584. 2) Pharm. Weekbl. 1895, No. 2. 3) Monit. scient. 1895, 1751; durch Pharm. Centralh. 1895, 442.

1:1,000,000. — Die Reaction mit dem blanken Eisendraht zeigt Kupfer höchstens in der Verdünnung 1:10,000 an. — Die Violettfärbung durch Bromwasserstoffsäure nach dem Verdampfen der Kupferlösung zur Trockne ist noch 1:100,000 empfindlich. — Wird platinirter Zinkdraht in Kupferlösung getaucht und der gebildete graue oder schwarze Ueberzug den Dämpfen von Bromwasserstoffsäure und Brom ausgesetzt, welche man aus Bromkalium und Schwefelsäure entwickelt, so färbt sich derselbe durch Bildung von Bromkupfer violett; Empfindlichkeit 1:1,000,000.

| Es zeigen also an: | | Kupfer g |
|---|---|---|
| Ammoniak | | 0,00005000 |
| Ferrocyankalium | | 0,00000250 |
| Guajakharztinctur | Lösung | 0,00000040 |
| | nach dem Verdampfen ders. | 0,00000001 |
| Blanker Eisendraht | | 0,00010000 |
| Bromwasserstoffsäure | | 0,00000100 |
| Zinkplatindraht | | 0,00000100 |

Kleine Mengen Kupfer werden demgemäss am besten mit Hülfe platinirten Zinkdrahtes und Bromwasserstoffsäure nachgewiesen und das Resultat mit der Guajakharzreaction controlirt.

## Blei.

*Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss.* D. R.-P. No. 80,903 für A. J. Smith in Manchester.

*Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss* von J. S. M. Arthur in Glasgow. D. R.-P. No. 83,626.

## Zink.

Die von F. Mylius und O. Fromm [1]) zahlreich angestellten Versuche zur *Gewinnung von reinstem Zink* haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Das im Handel als „rein" bezeichnete Zink enthält in jedem Falle leicht bestimmbare Mengen von Cadmium, Blei und Eisen. 2. Zinksulfatlösung kann auf elektrolytischem Wege so wirksam gereinigt werden, dass die chemische Analyse darin keine fremden Schwermetalle auffinden kann. Zinkoxyd ist leicht auf chemischem Wege in entsprechender Reinheit zu gewinnen. 3. Das aus Zinksulfat oder dem Oxyd gewonnene elektrolytische Zink enthält nachweisbare Mengen Platin, welches aus der Anode stammt. 4. Das reinste Zink erhält man durch wiederholte elektrolytische Raffination des Metalls in (basischen) Zinksulfatlösungen. Das Product ist schwammig und bedarf noch des Umschmelzens und der Sublimation im Vacuum. 5. Das so gewonnene Metall ist zwar im absoluten Sinne nicht rein, es enthält aber wenigstens 99,99 % Zink, die Verunreinigungen betragen höchstens 1 auf 100,000. 6. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink aus Lösungen kann die secundäre

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 1563.

Zersetzung des Wassers nicht ganz vermieden werden. 7. Die Bildung des „schwammförmigen Zinks" geschieht unter Mitwirkung von Sauerstoff.

Eine *Verunreinigung des Zinkoxyds durch Zinksulfid* hat A. Schneegans[1]) beobachtet. Der Nachweis der Verunreinigung geschieht am einfachsten so, dass 1 bis 2 g des Zinkoxydes in einem Reagircylinder, dessen Oeffnung mit einem mit Bleiacetatlösung befeuchteten Papierstreifen zugedeckt wird, in Salzsäure gelöst werden. Die Gegenwart von Zinksulfid im Zinkoxyd erklärt sich dadurch, dass zur Darstellung des letzteren öfters das unreinste Zink angewendet wird. Dieses Zink enthält regelmässig Zinksulfid, welches beim Verbrennen des Metalls behufs Darstellung des Oxydes zum Theil unzersetzt fortgerissen wird. Gewisse Zinkoxyde, die mit Sulfid stark verunreinigt sind, enthalten nur Spuren von schwefelsaurem Zink, offenbar weil das sehr fein vertheilte Sulfid durch Einhüllung in dem Pulver vor Oxydation geschützt wird.

Zur *Darstellung von reinem, magnesiumfreiem Zinksulfat aus rohem Zinkvitriol* empfiehlt J. Knobloch[2]) folgendes Verfahren: Zinkvitriol wird in der gleichen Menge kochenden Wassers gelöst, und die Lösung noch heiss mit soviel Zinkfluorid versetzt, bis aller Kalk und alle Magnesia ausgefällt ist. Ein Ueberschuss ist hierbei zu vermeiden und nöthigenfalls durch etwas Gips zu entfernen. Sodann versetzt man mit etwas Zinkoxyd, das vorher sorgfältig mit Wasser angerieben ist, und lässt unter öfterem Umrühren einen Tag stehen, nach welcher Zeit man filtrirt, mit etwas reiner Schwefelsäure ansäuert und zur Krystallisation verdampft. Das so gewonnene Zinksulfat ist, da die meisten Zinkvitriole nur wenig chlorhaltig sind, gewöhnlich schon genügend rein, sollte es noch chlorhaltig sein, so löst man es nochmals in ein $^1/_5$ seines Gewichtes Wasser, mit dem man es auf etwa 60° erwärmt und lässt auskrystallisiren. Das zum Fällen des Magnesiums nöthige Zinkfluorid stellt man auf folgende Weise dar: 1 Th. Flussspath (gepulvert) und 1,5 Th. rohe Pottasche werden im hessischen Tiegel zusammengeschmolzen und längere Zeit im Schmelzen erhalten. Nach dem Erkalten wird die Masse mit 1 Th. Wasser ausgelaugt, durchgeseiht und der Rückstand mit Wasser nachgewaschen. Die erhaltene Flüssigkeit, die nicht ganz klar zu sein braucht, versetzt man mit einer Lösung von 4 Th. rohem Zinkvitriol in 4 Th. Wasser, sammelt den Niederschlag von Zinkfluorid, presst ihn ab und verwendet ihn in der oben angegebenen Weise.

## Quecksilber.

*Quecksilberchlorid.* Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt bei dem Artikel *Hydrargyrum bichloratum* neben geringen redactio-

1) Journ. d. Pharmacie f. Els.-Lothr. 1895, 153. 2) Pharm. Ztg. 1895, 472. 3) Apoth. Ztg. 1895, 545.

nellen Aenderungen in Vorschlag, die Löslichkeit in Aether (1 Th. in 4 Th.) zu berichtigen und auf 1 Th. in 14 Th. festzusetzen.

Da die grossen Mengen Sublimat, welche in Spitälern etc. zu Desinfectionszwecken verwendet werden, unter Umständen dadurch eine Gefahr bilden können, dass sie im Ueberschuss angewendet, in die Abflusskanäle und Gewässer gelangen, so schlägt Oppermann[1]) vor, das *Quecksilber aus den Desinfectionsflüssigkeiten (Sublimatlösungen) durch Elektrolyse wiederzugewinnen.*

Die *Einwirkung von Jod auf Sublimat* studirte Schuyten[2]). Um festzustellen, ob nascirendes Jod im Stande ist, die Stelle des Chlors im Sublimat einzunehmen, liess derselbe eine ätherische Lösung von Jodoform und Sublimat in äquimolekularen Mengen in einem unvollkommen geschlossenen Kölbchen mehrere Tage lang im Sonnenlichte stehen. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich roth und es setzten sich schöne rothe, oktaëdrische Krystalle vom Schmelzpunct 150° ab, welche bei der Analyse als Quecksilberjodid ($HgJ_2$) erkannt wurden. Demnach ist Jod im statu nascendi wohl im Stande, das Chlor im Sublimat zu verdrängen, eine Thatsache, welche bei der Aufbewahrung von Jodoform- und Sublimatverbandstoffen neben einander unter Umständen zu berücksichtigen sein wird.

Nach Versuchen von Burcker[3]) ist der Zusatz von Salzsäure als *Conservirungsmittel für Sublimatlösungen* empfehlenswerth; auch der Zusatz von Weinsäure, wenn Salzsäure aus irgend einem Grunde vermieden werden soll, ist im Stande, die Zersetzung von Sublimatlösungen, auch solcher mit gewöhnlichem Wasser, zu beschränken, besonders wenn man diese Lösungen in gut verkorkten Flaschen und im Dunklen aufbewahrt. — Vignon[3]) untersuchte, inwieweit Salzsäure und einige Chloride geeignet seien, die bekannten Einwirkungen von Soda, Eiweiss und Ammoniak auf Sublimatlösungen zu verhindern oder zu verringern, und fand, dass z. B. Chlorammonium unter Umständen im Stande ist, die Fällung des Sublimats mittels Ammoniak, Soda oder Eiweiss vollständig zu verhindern. Nach Zusatz von 20 g Ammon. chlorat. und 10 g Natr. chlorat. auf 1 l Sublimatlösung 1 : 1000 wurde letztere durch keines von den drei genannten Fällungsmitteln mehr verändert. Auch der Zusatz von 1 g concentrirter Salzsäure hatte dieselbe Wirkung. Chlorammonium allein verhindert nur die Fällung durch Eiweiss oder Ammoniak, nicht aber die durch Natriumcarbonat. Chlornatrium dagegen verhindert die Zersetzung mittels Soda und Eiweiss, nicht aber diejenige durch Ammoniak.

G. Roberti[4]) kam insofern zu abweichenden Resultaten, als er die Zersetzung der Sublimatlösungen in erster Linie auf die reducirende Wirkung der in jedem Wasser enthaltenen organischen

1) Apoth. Ztg. 1895, 36. 2) Chem. Ztg. 1895, 1683. 3) Compt. rend. T. 119, 340; Pharm. Ztg. 1895, 234. 4) Boll. Chim. Farm. 1895, 16; Pharm. Ztg. 1895, 571.

Körper zurückführt und dem Einfluss von Licht und Luft nur eine untergeordnete Bedeutung beimisst.

Aus seinen Versuchen ist ersichtlich, dass, wie schon Burcker bezw. Vignon angegeben haben, ein Zusatz von Salzsäure, Chlorammonium oder Chlornatrium zu Sublimatlösungen die Haltbarkeit derselben bedeutend verlängert. Alkohol bewirkt das Gegentheil, ebenso Fuchsin und Indigocarmin. Ist aus irgend einem Grunde ein Zusatz von Salzsäure nicht rathsam, so leistet auch Weinsäure gute Dienste.

Nach den Untersuchungen der drei genannten Autoren und einem Vergleiche ihrer Resultate darf folgendes als vorläufig erwiesen betrachtet werden: Sublimatlösungen halten sich um so länger, je reiner das angewendete Wasser ist und je mehr man sie vor Licht und Luft schützt. In absolut reinem Wasser sind die Lösungen lange Zeit, auch ohne weitere Zusätze, unverändert haltbar. Hat man kein solches Wasser zur Verfügung, so ist ein Zusatz von 1 % Salzsäure, Chlorammonium oder Kochsalz zu empfehlen. Am besten ist es jedenfalls, wenn Sublimatlösungen möglichst ex tempore mit frisch abgekochtem destillirten Wasser hergestellt werden. — Der in den Lösungen bemerkbare weisse Niederschlag rührt nach Roberti nicht von Quecksilberamidochlorid, sondern von Quecksilberchlorür her, hervorgerufen durch die reducirend wirkenden organischen Stoffe im Wasser.

Bei Versuchen über die *Einwirkung der animalischen und vegetabilischen Faser auf Sublimatlösung* fanden Sclavo und Manuele[1]), 1. dass Gewebsfasern animalischen Ursprungs (Wolle und Seide) sehr stark zersetzend auf Sublimatlösungen einwirken. So konnte aus 100 cc einer 0,5 %igen Sublimatlösung innerhalb 20 Minuten der ganze Sublimatgehalt durch 15 g Wolle ausgefällt werden. Ein Zusatz von Salzsäure oder von Chlorcalcium vermochte nicht an diesem Verhalten etwas zu ändern; 2. dass vegetabilische Fasern zwar ebenfalls, aber in viel geringerem Maasse eine Gehaltsverminderung der Sublimatlösung herbeiführen.

*Quecksilberchlorür.* Fileti[2]) prüfte die von Meyer und Karris mitgetheilten Beweise für die *Spaltung des Calomeldampfes* (s. Jahresber. 1894, 312) eingehend und kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Aus den Versuchen von Meyer und Karris ergiebt sich nicht, dass die Dissociation des Calomels eine vollständige sei; es ist vielmehr eine partielle anzunehmen. Daher kann, wenn auch solche Dissociation eine grosse oder kleine sein mag, Calomel nicht die Formel $Hg_2Cl_2$ besitzen, da seine Dampfdichte der theoretischen 8 : 14 entspricht und nicht zwischen letzterer Zahl und 16 : 28 liegt. 2. Weder experimentelle Thatsachen, noch unwidersprechliche Argumente wurden von Meyer erbracht, um den Beweis zu geben, dass Sublimatdampf die Dissociation des Calomels nicht hindert oder nicht beschränkt. Dagegen ist Fileti der Ansicht, dass unter den von ihm innegehaltenen Versuchsbedingungen

1) L'Orosi 1894, 10. 2) Journ. f. pr. Chem. 1895, 197.

entweder gar keine oder nur eine unmerkliche Dissociation erfolgte. Er aber erhielt dabei die Dampfdichte, welche zu der Formel Hg Cl passt.

Um *Quecksilberchlorid im Calomel nachzuweisen*, verfährt man folgendermaassen. Man schüttet 0,1 bis 0,2 g Calomel in ein reines Porzellanschälchen, fügt einen Tropfen einer alkoholischen, 10 %igen (medicinischen) Seifenlösung und einen Tropfen einer frisch bereiteten alkoholischen (ebenfalls 10 %igen) Lösung von Guajakharz und dann 2 cc Aether hinzu, um das Quecksilberchlorid aufzulösen. Man mischt alles recht innig mit einem Glasstabe und erhält nach dem Verdunsten des Aethers bei Gegenwart von Sublimat eine intensiv grüne Färbung; die Probe hat eine Empfindlichkeit von 1 : 30000 [1]).

Ueber *rothes und gelbes Quecksilberoxyd* berichtete W. Ostwald [2]). Er bestätigt, dass die beiden Modificationen nicht auf chemische Isomerie zurückzuführen sind, sondern dass es sich hier lediglich um verschiedene physikalische Eigenschaften handelt. Die beiden Arten sind nach den vom Verfasser angeführten Versuchen identisch. Die Löslichkeit beider Arten in Lösungen von Bromkalium, Jodkalium und Natriumthiosulfat ist die gleiche, auch geben beide beim Auflösen in Blausäure die gleiche Wärmeentwickelung. Die dunklere Färbung des rothen Quecksilberoxyds rührt, wie bekannt, von der mehr krystallinischen Structur desselben her.

## 3. Organische Verbindungen.

### 1. Methanderivate.

#### a. Kohlenwasserstoffe der Formel $C_nH_{2n+2}$ und zugehörige Verbindungen.

Die *Entstehung des Erdöls* wird jetzt fast allgemein auf animalischen Ursprung zurückgeführt. C. Engler [3]) legt seine Untersuchungen nochmals ausführlich dar und fasst den Entstehungsprocess folgendermaassen zusammen, ohne dabei die gegebene Reihenfolge der einzelnen Vorgänge in allen Theilen als feststehend betrachten zu wollen: Bildung von Massengräbern mariner Fauna (in selteneren Fällen auch von Süsswasserthieren), Vermischung und Ueberlagerung mit Sand und Schlamm, weitere Bildung darüber abgelagerter Sedimentärgesteinschichten. Daneben Fäulniss der stickstoffhaltigen Thiersubstanz, Ausscheidung der freien Fettsäuren aus den zurückgebliebenen Fettresten, worauf nach stattgehabter Hebung der Ufer oder Becken, bezw. auch Senkung der-

1) Monit. de la Pharm. 1895, 1696. 2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1895, 159. 3) Chem. Industr. 1895, 18, 1 u. 31.

selben, unter der Wirkung von Druck allein oder unter Mitwirkung von Wärme der Umwandlungsprocess in Erdöl vor sich ging.

Eine practische *Methode zur Prüfung der Vaseline* theilt E. Crouzel[1]) mit. 5 g der zu untersuchenden Vaseline werden im Mörser mit 5 Tropfen einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung innig gemischt. Ist die Vaseline rein, so bleibt die rosarothe Farbe bestehen, ist dieselbe aber mit pflanzlichen oder thierischen Fetten verunreinigt resp. verfälscht, so wird das Kaliumpermanganat reducirt und die Mischung nimmt eine kastanienbraune Färbung an, welche um so dunkler sein wird, je beträchtlicher der Fettzusatz ist.

*Verfahren zur Trennung der Tumenole und sulfonirten Harzöle in Sulfone und Sulfonsäuren.* D. R.-P. 82,075 für O. Helmers in Hamburg. Wie bekannt, bestehen die als Tumenole und sulfonirte Harzöle bezeichneten, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und Harzöle gewonnenen Producte aus zwei Arten von Verbindungen, aus wasserlöslichen Sulfonsäuren und in Wasser unlöslichen Sulfonen. Da letztere sich bei Gegenwart von Sulfonsäuren auch in Wasser lösen, werden die beiden Körper zur Zeit mittels Aether und Benzol von einander getrennt. Es hat sich indessen gezeigt, dass die so bewirkte Trennung keine vollkommene ist. Deshalb sollen die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die genannten Oele erhältlichen Reactionsproducte nach ihrer Neutralisation mit einem Alkali unter Anwendung eines besonderen Verfahrens mit Alkohol behandelt werden, in welchem sich die ohnedies in Wasser löslichen Producte lösen, während alle in Wasser unlöslichen Körper auch in Alkohol unlöslich sind.

*Herstellung von Thiolen.* D. R.-P. 78835 für Emil Jacobsen in Berlin. Die Thiole können auch erhalten werden, wenn man ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Gemenge von gesättigten und ungesättigten (z. B. Braunkohlentheeröl) zunächst mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,844 behandelt und das durch Eingiessen in Wasser und Aussalzen gereinigte Product mit Schwefel langsam auf 155° erwärmt. Die erkaltete Masse wird in heissem Wasser gelöst, filtrirt, vorhandene geringe Spuren von Säuren werden mit Ammoniak neutralisirt und die durch Dialyse von allen Salzen befreite Lösung wird bei niederer Temperatur eingedampft. Analoge hochgeschwefelte Thiole entstehen nach diesem Verfahren auch aus Gemengen natürlicher oder künstlicher niedrig geschwefelter Kohlenwasserstoffe, wie Asphalt, schwefelhaltigen Destillationsproducten bituminöser Mineralien, schwefelhaltigen Theerölen, durch Behandlung mit Schwefelsäure und nachträgliches Schwefeln. Auch die bei der Reinigung der Mineralöle mit Schwefelsäure gewonnenen Rückstände, welche niedrig geschwefelte Thiole enthalten, gehen beim Erhitzen mit Schwefel in hochgeschwefelte Thiole über.

---

1) L'Union pharm. 1895, 35. 369.

Ueber die *chemische Natur der Producte der Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper* war man bisher im Unklaren; besonders wird das Ol. Lini sulf. noch durchweg als eine Lösung von Schwefel in Leinöl aufgefasst. J. Altschul[1]) erbringt positive Beweise dafür, dass beim Erhitzen ungesättigter Fettkörper, wie Oelsäure, Leinöl, Ricinusöl, Cottonöl, Thran u. s. w., mit Schwefel auf 120—160° eine chemische Bindung des Schwefels durch den Fettkörper stattfindet. Dies wird dadurch erwiesen, dass der Schwefel aus den Producten weder durch Abkühlung, noch durch Lösungsmittel abscheidbar ist — was der Fall, so lange der Schwefel nur mechanisch gelöst — und dass weder beim Verseifen noch beim Ansäuern Schwefel als solcher oder in Form von Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Man gelangt also durch Verseifung der Schwefelungsproducte der ungesättigten Fettsäuren und Fette zu Salzen von echten Schwefelfettsäuren. Da bei dem erwähnten Schwefelungsprocess eine Gewichtsabnahme nicht stattfindet und Schwefelwasserstoff nicht austritt, so findet die chemische Bindung des Schwefels nicht durch Substitution von Wasserstoff durch letzteren, sondern durch Addition von Schwefel statt, wobei die mehrfachen Bindungen von Kohlenstoffatomen der Fettstoffe in die einfache Bindung übergehen. — Zur technischen Darstellung der vom Verfasser *„Thiosapolsalze"* genannten Alkalisalze der Schwefelfettsäuren eignet sich besonders die Verseifung der geschwefelten Fette bei niederer Temperatur, welche sich bei solchen Fetten, die an und für sich der kalten Verseifung nicht fähig sind, durch einen Zusatz von Cocosöl ermöglichen lässt. So lässt sich das Ol. Lini sulf. leicht in eine klar lösliche Schwefelseife verwandeln, wenn man es mit dem gleichen Gewicht Cocosöl zusammenschmilzt und bei etwa 25° C. das ebenfalls gleiche Gewicht Natronlauge von 38° B. hinzurührt. Eine nach diesem Princip hergestellte Seife ist das als „Riedel's patentirte Schwefelseife" bekannte Thiosapol, bei dem sich die Voraussetzung, dass der durch Addition gebundene leicht abspaltbare Schwefel eine intensive Wirkung auf die Haut ausüben werde, bestätigt, wonach durch diese Seife das in den veralteten Schwefelölen unbewusst zur Verwerthung gelangte Princip des Additionsschwefels in rationellerer Form wieder in die Heilkunde eingeführt wird. Die oxydirten Oele geben bekanntlich mit erheblich geringeren Mengen Chlorschwefel, als die Rohöle erfordern, feste als Kautschuksurrogat verwendbare Additionsproducte. Wie Altschul zeigt, liefern auch die geschwefelten Oele mit geringen Chlorschwefelmengen feste Condensationsproducte, die Schwefelchlorschwefelfactis, welche den aus oxydirten Oelen hergestellten Factis sehr gleichen. — Bemerkenswerth ist, dass unabhängig von dem Verfasser auch E. Baumann und E. Fromm[2]), wie auch A. Michael[3]) zu dem Resultate gelangten, dass der Schwefel gleich

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, Heft 18; Pharm. Centralh. 1895, 605.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 890. 3) ebenda 1633.

anderen Elementen von ungesättigten organischen Verbindungen durch Addition derart gebunden wird. Solche Additionsproducte sind, wenn auch die Theorie von ihnen bisher keine Notiz nahm, in den Schwefelölen der Apotheken seit sehr langer Zeit erhalten worden.

*Chloroformium.* Der Siedepunct eines Chloroforms von 1,4854 spec. Gew. (entsprechend einem Alkoholgehalt von 1 %) liegt nach Biltz bei 60,29 bis 61,6°. Ein bei 62° (D. A.-B. 60 bis 62°) siedendes Chloroform enthält etwa 0,25 % Alkohol. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt deshalb 60 bis 61,5° als Siedepunct vor. — Absatz 2 des Artikels des Arzneibuches soll lauten: Ein Raumtheil Wasser darf nach dem Schütteln mit 2 Raumtheilen Chloroform blaues Lackmuspapier nicht röthen u. s. w.

Einen *Beitrag zur Chloroformfrage* lieferte Skubich[2]). Veranlassung hierzu bot folgende Mittheilung von Pictet und Altschul in einem Aufsatz „Die kritische Temperatur als Criterium der chemischen Reinheit“:

„Bei der Bestimmung der kritischen Temperatur von Chloroform hat sich gezeigt, dass das reine Chloroform ohne Alkohol, wenn es von der Luft abgeschlossen ist, viel haltbarer ist als mit Alkohol. Der Inhalt des Röhrchens von Chloroform mit Alkohol ist nach den ersten paar Beobachtungen braun geworden, hat sich zersetzt, während ein zweites Röhrchen mit Chloroform ohne Alkohol, welches wir mehrmals bis zur kritischen Temperatur, auch 50° höher erhitzt haben, ganz unverändert geblieben ist. Dies Verhalten hat sich auch bei den weiteren Versuchen gezeigt.“

Dem gegenüber hebt Skubich die schon lange bekannte Thatsache hervor, dass die reducirende Eigenschaft des Alkohols bei mittlerer Temperatur das Chloroform vor oxydirenden Einflüssen, namentlich des atmosphärischen Sauerstoffs schützt. Bei hohen Temperaturen (258,8° und darüber) und unter Druck und Luftabschluss wird die gegenseitige Einwirkung natürlich eine ganz andere sein. Die reducirende Wirkung wird voraussichtlich auch zur Geltung kommen, sich aber auf das Chloroform selbst erstrecken. Den zu erwartenden Veröffentlichungen über die Reactionsproducte zwischen Chloroform und Alkohol bei hohen Temperaturen und unter Luftabschluss ist mit Interesse entgegenzusehen. Ueber den Einfluss des Alkohols bei hohen Temperaturen auf eine Reihe von Ketonen liegt eine Arbeit von W. Kerp (Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 28) vor, nach welcher, wie zu erwarten war, die Einwirkung des Alkohols eine wesentlich reducirende ist. Die Umsetzung kann im Allgemeinen durch die Gleichung wiedergegeben werden:



$$\left.\begin{matrix}R\\R_{,}\end{matrix}\right\}CO + C_2H_5.OH = \left.\begin{matrix}R\\R_{,}\end{matrix}\right\}CH.OH + C_2H_3.OH.$$

Aehnliches werden wir bei der Wirkung des Alkohols auf Chloroform zu erwarten haben. — Der Schwerpunct der ganzen Chloro-

1) Apoth. Ztg. 1895, 546. 2) ebenda 620.

formfrage liegt in der Apotheke. Sorgfältige Prüfung des Chloroforms, sachkundige Aufbewahrung und weitere fachmännische Behandlung bis zur Verwendung bieten zur Zeit bei weitem mehr Garantie für befriedigenden Verlauf der Narkosen, als die bei der fabrikmässigen Darstellung zunächst constatirte „absolute Reinheit". Es wird sich empfehlen, das Chloroform stets in absolut trockenen, dunkeln Flaschen mit Glasstopfen, ganz gefüllt zu dispensiren und den Empfänger darauf aufmerksam zu machen, etwaige Chloroformreste nicht zu weiteren Narkosen zu verwenden. Sodann werden wir dahin zu wirken haben, dass Misserfolge mehr als bisher mit individueller und zeitlicher Disposition der Patienten in ursächlichen Zusammenhang gebracht werden.

Durch die *elektrolytische Darstellung von Chloroform* soll ein Präparat erhalten werden, welches allen berechtigten Ansprüchen an ein reines, ungefährliches Anaestheticum genügt. Die Herstellungsweise ist folgende: In ein emaillirtes Gefäss mit zwei Bleielektroden füllt man 20 %ige Kochsalzlösung, erhitzt dieselbe zum Kochen und leitet gleichzeitig den elektrischen Strom und einen Strom von Aceton durch die Salzlösung. Das durch Elektrolyse frei werdende Chlorgas wirkt auf Aceton und bildet Chloroform, welch letzteres abdestillirt und weiter gereinigt wird. Man soll auf diese Weise aus je 100 kg Aceton 190 kg chemisch reines Chloroform gewinnen [1]).

Ein einfaches Mittel zur *Verhinderung der Zersetzung des Chloroforms* ist nach L. Allain [2]) der Schwefel. Die Bildung von Kohlenstoffoxychlorid und Salzsäure im Chloroform durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft lässt sich durch einen Zusatz von Schwefel selbst unter ungünstigen Aufbewahrungsbedingungen vollständig verhindern. Im zerstreuten Lichte hält sich reines Chloroform nach Zusatz von $^1/_{1000}$ seines Gewichtes Schwefel unbegrenzt selbst bei Gegenwart von viel überschüssigem Sauerstoff. Die Wirkung des Schwefels ist bisher noch nicht erklärt. Zur Verwendung gelangte der mittels Ammoniakflüssigkeit gereinigte Schwefel des D. A.-B. III. Prismatischer Schwefel zeigte keine Wirkung.

Den *Erstarrungs- und Siedepunct des Bromoforms* bestimmte Vulpius [3]). Derselbe hat die zum Theil sehr abweichenden Angaben verschiedener Autoren über die physikalischen Constanten des Bromoforms nachgeprüft und gefunden, dass die bisher angeführten Zahlen sich auf ein mit verschiedenen Alkoholmengen versetztes Product bezogen. Die von V. Meyer und E. Schmidt angegebene Zahl von 2,904 ist die für reines Bromoform zutreffende und die Angabe des Ergänzungsbuches des Deutschen Apothekervereins mit 2,83 setzt schon einen Alkoholgehalt nicht etwa von einem oder einigen, sondern einen solchen von ungefähr 4 % voraus, während das von Gehe empfohlene specifische Gewicht von 2,65 einen 10 % übersteigenden Alkoholgehalt bedeuten würde. Das Ergänzungsbuch hat also mit seinem specifischen Gewichte von 2,83

1) Revue industr. 1895, 356; durch Pharm. Ztg. 1895, 659. 2) Journ. Pharm. et Chim. 1895, 252. 3) Pharm. Centralh. 1895, 50.

schon einen überreichlichen und zur Erzielung der überhaupt erreichbaren, allerdings ziemlich beschränkten Haltbarkeit mehr als ausreichenden Alkoholgehalt zugegeben. Vulpius ist der Meinung, dass ein Zusatz von etwa 1 % Alkohol zur Haltbarmachung des Bromoforms genügt. Ein derartiges Präparat bleibt in einem dunklen, vollständig gefüllten Glase Monate lang farblos, hat ein specifisches Gewicht von 2,885, erstarrt schon bei + 7° und siedet bei 148°.

Beiträge zur *Prüfung organischer Jodpräparate* lieferte G. Denigès[1]). Es giebt eine grosse Anzahl derselben, deren Jod leicht genug in Alkalijodat übergeführt werden kann, um zu ihrer Prüfung die cyanimetrische Methode in Anwendung bringen zu können. Zu diesem Zwecke fällt man das Jod in ammoniakalischer Lösung mit überschüssigem Silbernitrat und titrirt den Ueberschuss des letzteren mit Cyankalium zurück. Zur Untersuchung wurden vom Verf. hauptsächlich herangezogen: Jodoform, Jodol, Antiseptol, Jodaethylformin, Dijodoform und Thymol-Aristol. Jodoform. 0,5 g werden zunächst im Reagensrohr mit 1 cc Salpetersäure und 2 cc Salzsäure aufgekocht, nach 2—3 Min. ist alles gelöst und vollständig in ein Gemisch von Jodsäure und Chlorjod übergeführt. Alsdann werden 10 cc Wasser und 2,5 cc Natriumbisulfitlösung von 36—40° Beaumé hinzugefügt, worauf zunächst das Jod gefällt wird und dann als Jodwasserstoffsäure wieder in Lösung geht. Jetzt giesst man 10 cc Ammoniak hinzu und füllt auf 100 cc auf. 50 cc dieser Flüssigkeit versetzt man mit 15 cc Ammoniak und 25 cc $^1/_{10}$ Silbernitratlösung, ergänzt auf 100 cc, schüttelt und filtrirt. 50 cc des klaren Filtrats werden mit 50 cc Wasser und 10 cc einer $^1/_{10}$ Cyankaliumlösung gemischt und nach Zusatz von 10 Tropfen einer 20 %igen Jodkaliumlösung mit $^1/_{10}$ Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübung zurücktitrirt. Verbraucht wurden bei diesem Versuche 7 cc der Silberlösung, es waren also 10 — 7 = 3 cc der Silberlösung nicht gefällt, also für die Gesammtflüssigkeit, da nur die Hälfte zur Titration verwendet wurde = 6 cc. Das in 0,250 g Jodoform enthaltene Jod hatte demnach 25 — 6 = 19 cc $^1/_{10}$ Silberlösung gefällt, was 0,2413 g Jod entsprechen würde. Da 0,250 g Jodoform theoretisch 0,2418 g Jod enthalten, so zeigt der Versuch, dass durch die Behandlung mit Königswasser kein Verlust an Jod stattgehabt hatte. Zur Titration des Jodols wird die doppelte Menge der vorgeschriebenen Säuren genommen, sonst aber ganz wie beim Jodoform verfahren. In gleicher Weise wie Jodol können Aristol, Jodaethylformin und die Jodderivate des Chinins und analoger Alkaloïde geprüft, nur soll beim Jodaethylformin ganz schwach erwärmt werden, da sonst die Reaction mit grosser Heftigkeit verlaufen würde. — Für Dijodoform schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: In ein trockenes, 30 cm langes und $2^1/_2$ cm weites Reagensrohr führt man 0,125 g Dijodoform ein, fügt 1 cc reine conc. Schwefelsäure hinzu, ohne die Wandungen zu benetzen und

1) Journ. Pharm. et Chim. 1895, Ser. 6 T. 1, S. 85.

erhitzt bis fast zum Kochen, bis die zuerst stark violett gefärbte Flüssigkeit keine Joddämpfe mehr ausstösst und fast entfärbt ist. Das sublimirte Jod sitzt dann an den Wandungen der Röhre. Nach dem Erkalten fügt man 2—3 Tropfen Salpetersäure, 15—20 cc Wasser, 1 cc Natriumbisulfitlösung hinzu, spült das Ganze in einen Kolben, füllt auf 100 cc auf, übersättigt mit 15 cc $^1/_{10}$ Silberlösung, filtrirt und führt die Operation mit 80 cc des Filtrats in der bei Jodoform angegebenen Weise fort. Es kann diese Art der Zersetzung auch für Jodoform angewendet werden. — Die Zersetzung des Thymol-Aristols führt Verf. aus, indem er 0,125 g mit 2,5 g 10 %igem alkoholischen Kali und 0,5 gepulv. Kaliumnitrat trocknet und einäschert. Der weisse Rückstand wird in 20 cc Wasser gelöst, 1 cc Natriumbisulfitlösung und 2 cc Salzsäure hinzugefügt, mit 15 cc Ammoniak übersättigt und im übrigen wie vorhin angegeben weiter behandelt.

*Jodoformin (geruchloses Jodoform).* Während bis dahin alle Versuche, den lästigen Geruch des Jodoforms durch Zusatz geeigneter Mittel zu beseitigen, zu einem durchschlagenden Resultat nicht geführt haben, bringt neuerdings die Firma Dr. L. C. Marquart in Beuel a. Rh., ein von A. Eichengrün dargestelltes Präparat unter dem Namen Jodoformin in den Handel, welches eine völlig geruchlose chemische Verbindung des Jodoforms bildet, mit einem Gehalt von 75 % reinen Jodoforms. Das Jodoformin ist ein staubfeines weisses Pulver, welches sich am Licht leicht gelb färbt und durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien freies Jodoform abspaltet. Eine solche Abspaltung tritt auch allmählich auf dem Wundboden durch den Einfluss der Wundflüssigkeit ein und hört bei eingetretener Heilung, also beim Aufhören der Secretion von selbst wieder auf, so dass sich auch bei Application des Präparats kein Jodoformgeruch bemerkbar macht. Die bisherigen klinischen Untersuchungen des Jodoformins ergaben als Vorzüge des Präparats neben der Geruchlosigkeit das Fehlen jeglicher Reizerscheinung, prompte Vernarbung ohne Krustenbildung und stark austrocknende Wirkung, wie die des Dermatols, was vermuthlich auf die äusserst feine Vertheilung des Mittels zurückzuführen ist. Eine Mittheilung über die in dem Jodoformin neben 75 % Jodoform enthaltenen 25 % anderen Stoffe ist nicht gemacht [1]).

Das Jodoformin ist in Wasser unlöslich und schmilzt nach Mittheilungen von G. u. R. Fritz [2]) bei 178° unter plötzlicher Zersetzung. Als grösste Einzelgabe wird 0,25 g, als grösste Tagesgabe 1,2 g angegeben, also $^1/_4$ bez. $^1/_5$ mehr als nach dem Deutschen Arzneibuche für Jodoform gilt, entsprechend dem Umstande, dass Jodoformin 75 % Jodoform enthält. — An derselben Stelle werden noch zwei weitere neue Jodoformverbindungen genannt, welche ebenfalls von L. C. Marquart in Beuel hergestellt werden: *Jod-Jodoformin,* ein hellbraunes Pulver, welches gegen 200° schmilzt; beim Schütteln mit Salzsäure geht es in eine dunkelbraune Masse

1) Pharm. Ztg. 1895, 487. 2) Pharm. Post 1895, 557.

über, welche in Aether löslich ist. Schüttelt man die abgeheberte ätherische Lösung mit Kalilauge, so wird das Jod von dieser gebunden, während der Aether nun noch das Jodoform gelöst hält. Das Jod-Jodoformin darf beim Schütteln mit Chloroform letzteres nicht violett färben. *Jodoformin-Quecksilber*, ein farbloses oder schwach gelbliches, dem Jodoform sehr ähnliches Pulver, unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit Salzsäure geschüttelt wird das Präparat zerlegt, das abgeschiedene Jodoform kann mit Aether ausgeschüttelt werden; die wässerige Schicht muss klar und farblos sein und mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Quecksilbersulfid geben. Das Filtrat hiervon muss farblos sein und darf beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

*Jodoformin* hält E. Konteschweller[1]) für eine Verbindung des Jodoforms mit dem von E. Schering in den Handel gebrachten Hexamethylentetramin. Letzteres verbindet sich mit Jodoform im Verhältniss gleicher Atome, so dass der daraus gebildete neue Körper ebenfalls 75 % Jodoform aufweist wie das Jodoformin. Konteschweller erhielt ein feines weisses Pulver, welches geruchlos war, Jodoform aber abspaltete und den Jodoformgeruch annahm, sobald es mit Wasser in Berührung kam. Man versetzt zur Darstellung der Verbindung eine alkoholische Jodoformlösung (70 g Jodoform) mit einer alkoholischen Lösung von 30 g Hexamethylentetramin (1 : 14), presst den entstandenen Niederschlag zwischen Filtrirpapier gut aus und trocknet. Die Eigenschaft der Geruchlosigkeit kann übrigens nur für den vollständig trockenen Körper beansprucht werden. Der Schweiss der Hände schon ruft im Contact damit Jodoformgeruch hervor. Trotzdem ist, namentlich in der Privatbehandlung der Kranken, dem Mittel eine Zukunft nicht abzusprechen, man muss nur auf vollständige Abhaltung von Wasser und Feuchtigkeit bedacht sein. Es würde sich unter diesen Umständen die Incorporirung des Mittels mit einem wasserfreien Salbenkörper, etwa Vaselin empfehlen. Auf der Wundfläche selbst ist die Bildung von Jodoform nicht zu verhüten und braucht auch nicht verhütet zu werden, da man die Wirkung des Jodoforms sucht. — Es empfiehlt sich, namentlich den mit Jodoform Arbeitenden, zur raschen und gründlichen Entfernung des lästigen Jodoformgeruches von den Händen, dieselben mit alkoholischer Hexamethylentetraminlösung zu befeuchten und gut abzutrocknen. — Konteschweller theilt nachträglich folgendes abgekürzte Verfahren zur Darstellung des Hexamethylentetramin-Jodoforms mit. 26 g Hexamethylentetramin werden in einer Reibschale mit 74 g Jodoform unter Zugabe von absolutem Alkohol trocken gerieben. Verschreibt nun der Arzt noch eine Lösung von Hexamethylentetramin, z. B. 10 g in 150 g concentrirtem Alkohol, zur wiederholten Befeuchtung der Hände, so ist für das Geruchlosmachen des Jodoforms schon Bedeutendes geleistet.

1) Pharm. Centralh. 1895, 651, 669, 684.

Neben dem Jodoformin bringt die chemische Fabrik Dr. L. C. Marquart ein anderes, ebenfalls von Eichengrün dargestelltes geruchloses Jodoformpräparat in den Handel, welches den Namen *Jodoformal* erhalten hat. Dasselbe hat die Bestimmung, das Jodoform speciell in der sogenannten kleinen Chirurgie zu ersetzen, in der es besonders auf möglichste Geruchlosigkeit ankommt. Jodoformal ist ein dem Jodoform täuschend ähnliches citronengelbes Pulver, welches sich von Jodoform nur durch seine doppelt so grosse Leichtigkeit, seine Unlöslichkeit in Aether und seine Geruchlosigkeit unterscheidet. Durch Einwirkung von Säuren und Alkalien spaltet es wie das Jodoformin, wenn auch langsamer, Jodoform ab; durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Gegensatz zu Jodoform schon in der Kälte unter Jodabspaltung zersetzt. Es beginnt bei 128° zu schmelzen, doch ist der Schmelzprocess erst bei höherer Temperatur beendet infolge Bildung eines bei 171° schmelzenden Umlagerungsproductes. Dieses entsteht auch bei längerer Einwirkung von heissem Alkohol, in welchem das Jodoformal fast ebenso leicht löslich ist wie Jodoform, ein Umstand, der die Fabrication von Jodoformalgaze sehr erleichtert [1]).

### b. Einsäurige Alkohole, Aether und zugehörige Verbindungen.

Einige Mittheilungen über die *technische Verwendung einiger Alkoholpräparate* veröffentlichte G. Arends [2]).

Ueber *Bereitung von Zucker und Alkohol aus Torf* berichtete A. Verveij [3]). Derselbe hat den Versuch gemacht, durch Kochen von Torf mit dem gleichen Gewichte 3 %iger Schwefelsäure unter Dampfdruck von 2 Atmosphären Zucker zu gewinnen, und erhielt dadurch und durch Sättigen der erhaltenen Flüssigkeit mit Calciumcarbonat, Entfärben mit Thierkohle und Entfernen des Gipses einen Zucker, welcher zwar als solcher kaum in Gebrauch kommen dürfte, welcher aber, mit Hefe vergohren und dann rectificirt, einen Alkohol gab, dessen weitere Reinigung und nähere Untersuchung bis jetzt noch nicht vorgenommen worden ist. Verveij glaubt, dass aus 1000 kg Torf 60 l absoluter Alkohol gewonnen werden könnten.

Demgegenüber weist C. Holtz [4]) darauf hin, dass über dieselben Versuche schon in Dingler's Polytechn. Journ. 1893, Bd. 287 p. 91 von J. Mattheus referirt ist. Es wird dort im wesentlichen dieselbe Methode angegeben mit ungefähr gleichen Resultaten, auch mitgetheilt, dass am 14. November 1891 Carl Kapesser ein Patent über das Verfahren ertheilt ist.

Mit Recht weist ein französischer Chemiker Leluy [5]) auf die *Dattel* als eine im Süden in solchen Mengen und billig zu habende Frucht hin, die zur *Darstellung von Alkohol* in hohem Grade ge-

1) Pharm. Ztg. 1895, 831. 2) Pharm. Ztg. 1895, 624; Pharm. Centralh. 1895, 563; Apoth. Ztg. 1895, 690. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 116. 4) Apoth. Ztg. 1895, 186.

eignet erscheint. Die getrocknete Frucht enthält, nach einer Analyse mesopotamischer Datteln, 85 % Fruchtfleisch und 15 % Kernsubstanz; das Fleisch besteht aus 66,07 % Traubenzucker, hat an stärkehaltigen Substanzen 1,28 %, stickstoffhaltigen Materien 2,97 %, Fett 1,01, Gummi 4,26 % Gehalt, während die Cellulose nur 4,97 % ausmacht; wie man sieht, ist der Zucker- und Stärkegehalt so hoch wie bei keiner anderen, zur Branntweinerzeugung benutzten Frucht und behauptet oben genannter Chemiker, dass aus 100 kg Datteln 37—38 l Alkokol von 90° erhalten werden könnten [1]).

Der französische *denaturirte Spiritus* enthält Holzgeist, Benzol und Malachitgrün. Ein von Cari-Mantrand [2]) angegebenes Verfahren, *Aethylalkohol von Methylalkohol zu befreien,* beruht darauf, dass die brenzlichen Verunreinigungen des Holzgeistes des Handels in Tetrachlorkohlenstoff löslich sind, und auf der Trennung von Aceton und Weingeist durch eine Destillation bei Gegenwart von gelösten Chloralkalien. Das Verfahren ist folgendes: Man mischt den denaturirten Spiritus mit einem Viertel seines Volumens Tetrachlorkohlenstoff, fügt dann das 2½ fache Volumen einer gesättigten Salzlösung zu und schüttelt stark durch einander. Nach dem Absetzen finden sich die Verunreinigungen des Holzgeistes, ferner das Benzol und die Oele, welche den fuselhaltigen Alkohol immer begleiten, im Tetrachlorkohlenstoff gelöst, während Aceton und Methylalkohol mit dem Weingeist in Lösung bleiben. Man zieht den Tetrachlorkohlenstoff mit Hülfe eines Scheidetrichters ab, filtrirt die salzhaltige alkoholische Lösung durch ein Filter und destillirt, nachdem man die Flüssigkeit mit Wasser auf ungefähr 25 Gewichtsprocente Alkohol verdünnt hat. Die unter 78° übergehenden Producte fängt man für sich auf und erhält dann über 78° reinen Aethylalkohol. Den Tetrachlorkohlenstoff kann man nach dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Waschen mit Wasser immer wieder benutzen.

Das Journ. de pharm. et de chim. macht darauf aufmerksam, dass für manche Zwecke, wie Fabrication künstlicher Blumen, Lackfabrication etc., die *grüne Färbung des (französischen) denaturirten Spiritus* störend sein kann und giebt deshalb an, dass man dieselbe leicht dadurch entfernen kann, dass man dem denaturirten Alkohol eine sehr geringe Menge (3 bis 4 Tropfen auf 1 Liter) einer concentrirten Chlorkalklösung zusetzt, bis die grüne Färbung verschwunden ist. Ein Ueberschuss der Chlorkalklösung ist natürlich zu vermeiden [3]).

Zur *Reinigung von Alkoholen, Zuckerarten und anderen organischen Körpern* wird von Maumené [4]) die Verwendung von Kaliumpermanganat empfohlen, welches mit Leichtigkeit alle verunreinigenden organischen Schwefel- und Phosphorverbindungen zerstört, ohne z. B. bei Weinen und Likören das Bouquet und

1) Mitgetheilt vom Internationalen Patentbureau Carl Fr. Reichelt, Berlin NW; Apoth. Ztg. 1895, 245. 2) Annal. de Pharm. 1895, 228. 3) Durch Pharm. Centralh. 1895, 308. 4) Bullet. scient. et commerc. Belg. 1895, 18.

den Farbstoff zu beeinträchtigen. Beim Processe scheiden sich braune Flocken von höheren Oxyden des Mangans ($MnO_2$, $Mn_2O_3$) ab, von denen man leicht abgiessen kann; kleine Mengen Säure, welche durch Zerstörung der übelriechenden Körper entstehen, entfernt man durch Sättigung mit Kreide. Die Vortheile der Verwendung von Kaliumpermanganat gegenüber anderen Methoden liegen darin, dass man mit wenig Material sehr viel erreichen kann, dass man keine neuen Apparate anzuschaffen braucht und dass dasselbe durchaus unschädlich ist.

*Mixtura sulfurica acida*, nach Vorschrift des Arzneibuches angefertigt, hat bekanntlich die Eigenschaft, ihre Zusammensetzung im Laufe der Zeit zu ändern; der Gehalt dieses Präparates an Aethylschwefelsäure steigt, und mit ihm das specifische Gewicht, während die Acidität zurückgeht. A. Schack z. B. mischte den Weingeist mit der Schwefelsäure unter der Vorsicht, dass die Temperatur während des ganzen Actes nicht über 18° stieg; er erhielt eine Mischung vom spec. Gew. 0,99125; nach sechsmonatlicher Aufbewahrung bei 15 bis 16° war das spec. Gew. auf 0,9975 gestiegen. Vor mehreren Jahren (s. Jahresber. 1888, 224) theilte O. Linde[1]) eine andere Bereitungsvorschrift mit, welche ein gleichmässiges, sich nicht mehr veränderndes Präparat liefert[2]). Eine Mixtura sulfurica acida, welche Verf. nach dieser Methode am 25. August 1888 anfertigte, hat derselbe bis 1. Mai dieses Jahres aufbewahrt; etwa von Jahr zu Jahr wurde das specifische Gewicht derselben geprüft. Es betrug gleich nach der Bereitung 0,994 (bei 16°) und blieb so bis zum Herbst 1894; am 23. November 1894 war es nur um 0,001, also auf 0,995 (ebenfalls bei 16°) gestiegen. Diese unbedeutende Erhöhung des specifischen Gewichts ist wohl darauf zurückzuführen, dass bei Gelegenheit der alljährlichen Untersuchungen ein wenig Alkohol verdunstete.

Während man beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure die Vorsicht beobachten muss, letztere in das Wasser zu giessen, nicht umgekehrt, hat N. Orlow[3]) beim *Mischen von Aether und Schwefelsäure* die Beobachtung gemacht, dass das Eintragen von Schwefelsäure in Aether unter heftigem Spritzen und sogar unter Explosion stattfindet, während umgekehrt das Eintragen von Aether in Schwefelsäure ungefährlich sein soll.

Bemerkungen über die *Verunreinigungen, welche sich im officinellen Aether sulfur. finden können,* veröffentlichte Adrian[4]). Als eine dem Aether besonders hartnäckig anhaftende Verunreinigung wird Aldehyd bezeichnet, welcher sich nicht nur bei der Darstellung selbst bildet, sondern auch im rectificirten, Spuren

1) Pharm. Centralh. 1895, 381.

2) 100 Th. conc. Schwefelsäure werden unter Umrühren in dünnem Strahle langsam in 50 Th. Weingeist gegossen, und die Mischung im Wasserbade kurze Zeit (wie lange?) erhitzt. Nach dem Erkalten werde sie mit Weingeist auf 400 Th. ergänzt.

3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, No. 49.

4) Monit. scientif. Ser. 4, T. 8 S. 835.

von Wasser enthaltenden Aether, durch Einwirkung der Luft entsteht. Zur Darstellung vollständig reinen Aethers schlägt Verf. vor, durch den mit Wasser gekühlten Aether trockenes Ammoniakgas zu leiten, das sich in Krystallen ausscheidende Aldehydammoniak durch Filtration zu entfernen, den Ueberschuss des Ammoniaks an Schwefelsäure zu binden, das ausgeschiedene Sulfat abzufiltriren, den sauren Aether mit Kaliumcarbonat stehen zu lassen und ihn schliesslich über letzteres zu destilliren. Bei der *Prüfung reinen Aethers* würde auf nachstehende Verunreinigungen zu fahnden sein.

1. Süsses Weinöl: Beim Schütteln des Aethers mit Wasser würde eine ölige Trübung entstehen.
2. Schwefelsäure: Mit Alkalicarbonat übersättigen, verdunsten und im Rückstande das Sulfat nachweisen.
3. Essigsäure: Wie vorher zu prüfen. In beiden Fällen röthet der Aether blaues Lackmuspapier.
4. Alkohol: Der Aether färbt sich auf Zusatz eines Fuchsinkrystalls. Fügt man dem Aether etwas Kalilauge und Jod hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so erhält man beim Erkalten Jodoformkrystalle.
5. Aldehyd: Lässt man durch den — eventuell zuvor mit Kaliumcarbonat neutralisirten — Aether trockenes Ammoniak streichen, so bilden sich an den Wandungen Krystalle von Aldehydammoniak.
6. Wasser: Wasserfreies Kupfersulfat mit dem Aether geschüttelt wird blau.

Hält der Aether sämmtliche genannten Proben aus, siedet er bei 34,5° und besitzt er das spec. Gewicht von 0,720, so kann er ohne Furcht zur Anaesthesie Verwendung finden.

Zu der im Jahresber. 1894, 333 berichteten Arbeit von Thoms über Aether ist nachzutragen, dass die Beobachtung der *Zersetzbarkeit des Aethers* durch den Luftsauerstoff und des Nachweises von Luft und Aethylperoxyd im Aether vermittels Ferrosulfat und Natronlauge von Fr. Günther[1]) zuerst gemacht worden ist, ebenso die Beobachtung, dass der reinste Aether feuchtes rothes Lackmuspapier bläue.

*Aether anaestheticus König.* Unter diesem Namen hat Th. Köllicker[2]) einen von der chemischen Fabrik von Dr. Heinrich König u. Co. in Leipzig, Dufourstrasse 15, zu beziehenden Aether als besonders geeignet zur Erzeugung localer Anaesthesie vermittelst Aetherspray bezeichnet. Der König'sche Aether soll sich durch einen äusserst niedrigen Siedepunct auszeichnen und in Folge dessen soll die Anaesthesie ausserordentlich rasch und vollkommen eintreten, auch soll der durch die Kälte hervorgerufene Schmerz minimal sein. — Die Aufschriftszettel der Flaschen tragen nach A. Schneider[3]) folgenden Vermerk: „Siedepunct 10° niedriger als Aether sulfuricus purissimus, deshalb viel grössere Verdunstungskälte.“ Der Umstand, dass der Siedepunct 10° niedriger als bei Aether liegen soll, spricht dafür, dass entweder ein ganz anderer Körper als Aether, oder ein Aether enthaltendes Gemisch vor-

1) Pharm. Centralh. 1895, 41. 2) Deutsche Med. Wochenschr. 1894, 895. 3) Pharm. Centralh. 1895, 115; Apoth. Ztg. 1895, 197.

liegt. Wie Schneider ermittelte, ist letzteres der Fall. Das Präparat giebt den Geruch nach Aether wie nach Petroläther ab, besitzt ein spec. Gewicht von 0,6477, siedet bei 26 ° und brennt mit leuchtender, russender Flamme. Die Untersuchung ergab die Abwesenheit von Halogenen, von Chloroform und Alkohol. Die Anwesenheit von Aether wurde ausser dem Geruch noch durch Ueberchromsäure, welche mit Aether blaue Lösungen giebt, durch die Braunfärbung des Präparats mit Jodjodkaliumlösung und durch die Reaction erwiesen, welche Aether mit Kaliumpermanganat, Schwefelsäure und Jodkalium giebt. Die Menge des Aethers wurde durch Ausschütteln mit Wasser ermittelt, und auf diese Weise festgestellt, dass das König'sche Product zu $^1/_5$ des Vol. aus Aether, zu $^4/_5$ aus Petroläther besteht. Die Temperatur einer mit Wollstoff umwickelten Thermometerkugel sank durch das Präparat auf — 12 °, während reiner Aether — 13 ° ergab. — Unseres Erachtens nach ist für das obige Gemisch der Name Aether anaestheticus recht unzweckmässig und zu Täuschungen Veranlassung gebend gewählt, da auf Grund dieses Namens der chemisch weniger bewanderte Arzt in dem Präparate einen besonders reinen Aether vermuthen muss.

Ueber *Aether anaestheticus König* theilte die Firma Dr. Heinr. König u. Co. in Leipzig noch Folgendes mit: Aus den Urtheilen namhafter Chirurgen geht hervor, dass der Aether anaestheticus König vor dem Aether sulfuricus den Vorzug intensiverer Wirkung besitzt, so dass er auch die Vornahme grösserer Operationen ohne Zuhülfe der Narkose gestattet. Ausserdem bringt dieses Präparat den nicht zu unterschätzenden Vortheil mit sich, dass die bei Anwendung anderer Aetherarten auftretenden heftigen Schmerzen nach Beendigung der Operation gänzlich wegfallen. Gegenüber dem Aethylchlorid zeichnet sich der Aether anaestheticus König dadurch aus, dass nach Mittheilungen von Kölliker und Tillmann die Anaesthesie nicht, wie beim Chloräthyl, sich nur auf die Oberhaut erstreckt, sondern viel tiefer in die Gewebe eindringt, so dass auch bei tiefer gehenden Operationen die Schmerzlosigkeit erwiesen ist. Ausserdem wird der Blutzufluss nach der Operationsstelle so zurückgedrängt, dass der Esmarch'sche Verband nicht mehr nöthig ist [1]).

Der *Nachweis von Aethyläther im Aethylbromid* wird nach Adrian [2]) in der Weise geführt, dass man eine kleine Menge im Reagensglase, mit eingetauchtem Thermometer, auf 20 ° erwärmt. Lässt man alsdann einige Tropfen Schwefelsäure hinzufliessen, so bemerkt man nach dem Schütteln ein Ansteigen der Temperatur und zwar proportional der in dem Bromäthyl enthaltenen Menge Aethyläther. Bei einem Gehalte von 15 % steigt die Temperatur auf ungefähr 34 °, wobei lebhaftes Sieden stattfindet. Bei Gegenwart von Aethyläther bilden sich auch ölige

1) Pharm. Centralh. 1895, 207. 2) Monit. scient. Ser. 4, T. 8, 834.

Tröpfchen, welche auf dem Bromäthyl schwimmen. Die Reinigung gründet sich auf genannte Reaction: Der gut abgekühlte, mit Chlorcalcium behandelte Aether bromat. wird mit einer kleinen Menge Schwefelsäure geschüttelt, die gebildeten öligen Tropfen vermittelst eines Scheidetrichters vom Bromäthyl getrennt, letzteres mit schwach alkalischem Wasser entsäuert und schliesslich unter Zusatz von 10 % Mandelöl destilliert. Das so erhaltene Bromäthyl ist chemisch rein, es findet auf Schwefelsäurezusatz keine Temperaturerhöhung statt.

*Aethyljodid, Aethylium jodatum,* bekanntlich eine farblose, sich leicht am Lichte bräunende, ätherartig riechende, schon bei ca. 71° siedende Flüssigkeit, wird in The Philad. Polyklinic gegen Lungentuberculose, Hals- und Luftröhrenkatarrh und überall da, wo man sonst Pinselungen oder Inhalationen mit Jod anwendet, empfohlen. Der Patient soll das Fläschchen nur entkorken und je nach Angabe des Arztes mehr oder weniger oft daran riechen. Durch die leichte Zersetzlichkeit des Präparates soll dasselbe bacterientödtend und infolge der Abspaltung von Jod ätzend wirken, sodass der Gewährsmann der Ph. Polyklin. empfiehlt, das Jodäthyl nur unter gewissen Umständen in reinem Zustande anwenden zu lassen. Bei Asthma besonders soll sich eine Mischung mit Chloroform oder Aether empfehlen. — Aethyljodid ist in dunklen Flaschen vor Licht und Luft geschützt an einem kühlen Orte aufzubewahren [1]).

Anesthyle, eine von Beugné [2]) vorgeschlagene Mischung aus 1 Th. Methylchlorür und 5 Th. Aethylchlorür; sie dient zur Hervorrufung localer Anästhesie.

*Amylium valerianicum purum (Baldriansäureisoamylester,* $C_5H_9O_2.C_5H_{11}$) ist eine schwach gelblich gefärbte, klare, in Alkohol lösliche Flüssigkeit, welche bei 194° C. siedet. Das Amylvalerianat besitzt nach Blanc die Fähigkeit, Cholesterin zu lösen; es äussert in Fällen von Gallensteinkolik eine specifische stimulirende und sedative Wirksamkeit auf die Leber. Bei reizbarem Magen soll man zuerst einige Tropfen Schwefeläther geben, lässt diesen 2 bis 3 Gelatinekaspeln (je 0,15 Amylvalerianat) folgen und wiederholt diese Gabe alle ½ Stunden, bis die Krisis vorüber ist. An den folgenden Tagen wird das Präparat in grösseren Zeitabständen verabreicht. Auf die Nierensteine übt es keine lösende Wirkung aus [3]).

## c. Dreisäurige Alkohole.

Ueber *krystallisirtes Glycerin* machte Viron [4]) einige Mittheilungen. Er hat gefunden, dass absolut reines Glycerin mit einer übersättigten Mutterlauge zu vergleichen ist, welche man nur auf 0° abzukühlen braucht, um die ganze Masse in Form

1) Pharm. Ztg. 1895, 669. 2) Pharm. Post 1895, 13. 3) Ber. von E. Merck 1895, Jan. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 157.

rhombischer Prismen erstarren zu lassen. Die so erhaltene Krystallmasse schmilzt erst bei 17 bis 18° und bildet dann wiederum reines Glycerin in Form eines dicken, farblosen Sirups.

Zur *Prüfung von verhältnissmässig reinem Glycerin*, wie man es für technische, kosmetische und viele andere Zwecke zu angemessenem Preise im Handel findet, wird folgende praktische und leicht ausführbare Methode empfohlen: Den Wassergehalt ergiebt die Bestimmung des specifischen Gewichtes und einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Organische Verunreinigungen werden durch Bleiessig nachgewiesen, welcher, in concentrirtem Zustande dem Glycerin zugefügt, eine um so grössere Trübung verursacht, je unreiner die Waare ist. Kalk weist man nach bekannter Methode mit oxalsaurem Ammoniak nach, während Schwefelsäure, Sulfate und Bleisalze durch Chlorbaryum zu ermitteln sind. Sehr häufig in billigen Glycerinsorten zu findende Beimengungen bestehen aus Melassezucker oder Glykose. Diese Stoffe findet man durch Schütteln des Glycerins mit Chloroform. Der Zucker scheidet sich dabei aus und sinkt zu Boden, während das in Chloroform unlösliche Glycerin über der Chloroformschicht sich ansammelt. Auch durch Erhitzen des Glycerins mit Natriumdichromat lässt sich Zucker nachweisen. Die Flüssigkeit färbt sich bei Anwesenheit desselben dunkel. Je mehr von den genannten Unreinigkeiten ein Glycerin besitzt, um so mehr soll dasselbe beim Schütteln mit Wasser schäumen. Wenn man also die Wahl zwischen verschiedenen Sorten hat, empfiehlt es sich, von jeder Sorte 5 cc mit 5 cc destillirten Wassers kräftig zu schütteln. Die Probe, welche am wenigsten Schaum erkennen lässt und deren Schaum am schnellsten verschwindet, ist die beste [1]).

Eine eigenartige *Glycerinverfälschung* theilten Noyes und Watkins [2]) mit. Die Genannten haben eine Flüssigkeit, welche zur Correctur des spec. Gewichtes von Rohglycerin verwendet worden war, untersucht und dieselbe als Trimethylenglykol erkannt. Sie sind der Meinung, dass dasselbe durch Gährung des Glycerins entstanden sei, und machen darauf aufmerksam, dass die Gegenwart desselben bei der Verarbeitung des Glycerins zu Nitroglycerin störend wirkt. van Ledden-Hulsebosch [3]) bemerkt hierzu, dass das Auftreten von Trimethylenglykol im Glycerin nach Einwirkung gewisser Mikroorganismen nichts Aussergewöhnliches sei. Dasselbe hat ein spec. Gewicht von 1,053 und siedet bei 214°, unterscheidet sich hierdurch also sehr streng vom Glycerin (1,256 resp. 290°), während es in Bezug auf Zähigkeit und Geschmack demselben sehr ähnlich ist. Zur Erkennung desselben im Glycerin kann das geringere spec. Gewicht und der niedrige Siedepunct benutzt werden. Als endgültiger Beweis für die Anwesenheit des Trimethylenglykols soll dagegen nur dessen

---

1) L'Union pharm. 1895, 156; Pharm. Ztg. 1895, 363. 2) Journ. of Amer. Chem. Soc. 17, 890. 3) Pharm. Weekbl. 1895, No. 33.

Ueberführung in Acetal und der Nachweis von nur 2 OH-Gruppen in letzterem gelten.

Zur *gasvolumetrischen Bestimmung des Glycerins in freiem Zustande und in den Fetten* benutzt F. Gantter[1]) die mehrfach für diesen Zweck verwendete Thatsache, dass Glycerin durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure in concentrirter Lösung vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird. Verf. führt die Bestimmung mit Hülfe eines von ihm beschriebenen Gasvolumeters aus.

Folgende glycerinphosphorsaure Salze gelangen bis jetzt zur medicinischen Anwendung: Calciumsalz (s. Jahresber. 1894, 338); Ammoniumsalz kommt in 50 %iger Lösung in den Handel; Eisensalz, gelbliche Lamellen, in Wasser und verdünntem Weingeist löslich. Kaliumsalz und Natriumsalz kommen als 50 %ige Lösungen in den Handel; diese sind gelb, klar, mit Wasser mischbar. — Die glycerinphosphorsauren Salze dürfen nicht mit Carbonaten, Phosphaten und Bleisalzen zusammengebracht werden, weil sonst Zersetzung eintritt. Aus demselben Grunde ist auch eine Erwärmung der freien Säure zu vermeiden. Die Salze werden beim Erhitzen nicht zersetzt; das Kalksalz wird zwar durch Erwärmen aus seiner wässerigen Lösung gefällt, löst sich aber nach dem Erkalten wieder auf. Die Lösungen der Glycerinphosphate können ferner nur im sterilisirten Zustande längere Zeit aufbewahrt werden, da sie sehr günstige Culturmedien für Spaltpilze bilden[2]).

*Glycerinphosphorsauren Kalk* stellt man nach A. Lambotte[3]) schnell und billig selbst nach folgender Vorschrift dar: Pulverförmige Eisphosphorsäure 250 Th. und Glycerin 500 Th. erwärme man bis zum Sieden auf offenem Feuer, wobei sich die Säure rasch in Glycerin löst und die Reaction schon in einer halben Stunde beendet ist. Die braune, caramelähnliche Masse lässt man ein wenig erkalten und löst sie dann in genügend viel Wasser. Die Lösung versetzt man mit gelöschtem Kalk in Masse oder Kalkmilch bis zur schwach sauren Reaction, weil man die Spuren von Säure leicht beim Waschen mit Alkohol entfernen kann und so ein völlig neutrales Präparat erhält. Dann filtrirt man durch weichen Flanell, behandelt den Filterrückstand von Neuem mit Wasser und versetzt die vereinigten Filtrate mit starkem Alkohol, wobei der glycerinphosphorsaure Kalk gallertartig ausfällt. Man lässt absetzen, filtrirt den Niederschlag ab und behandelt ihn mehrmals mit Alkohol, um das Glycerin, welches das Präparat hygroskopisch machen würde, zu entfernen. Bevor man die gesammte Ausbeute an der Luft oder im mässig warmen Trockenschrank trocknet, macht man mit einer Probe einen diesbezüglichen Versuch; andernfalls setzt man das Auswaschen mit Alkohol fort. So dargestellt bildet der glycerinphosphorsaure Kalk

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, Heft 4; Referat in Apoth. Ztg. 1895, 748. 2) Ber. von E. Merck 1895, Jan. 3) Journ. de Pharm. d'Anvers 1895, 81.

ein leichtes, weisses, in Wasser leicht lösliches, luftbeständiges Pulver; seine höchste Löslichkeit beträgt 6,25 % und sind im französischen Handel befindliche Lösungen mit der Bezeichnung „10 %“ als Schwindel zu bezeichnen. Die Anforderungen an ein gutes Präparat sind die folgenden: Es muss gänzlich weiss und trocken an der Luft bleiben, sich leicht und völlig in Wasser im Verhältniss zu 6,25 bis 6,66 zu 100 lösen. Die Lösung muss neutral reagieren und darf mit Silbernitrat und Chlorbaryum keine Fällung geben. Zum Sieden erhitzt muss sich ein flockiger Niederschlag von glycerinphosphorsaurem Kalk bilden, der sich beim Kaltwerden leicht wieder auflöst. Alkohol muss sämmtlichen glycerinphosphorsauren Kalk ausfällen, so dass das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand lässt. Magnesiamischung giebt keine Fällung; molybdänsaures Ammonium giebt einen weissen, aber keinen gelben Niederschlag; letzterer erscheint erst, wenn man das Präparat glüht, mit Salpetersäure aufnimmt und mit molybdänsaurem Ammon versetzt.

Vorschriften zu Verordnungen von glycerinphosphorsaurem Kalk entnehmen wir nach Gay [1]) dem Répert. de Pharm. 1895, 51 wie folgt: Um eine gute Lösung zu erzielen, empfiehlt es sich, auf 10 g glycerinphosphorsauren Kalk 1 g Citronensäure zuzusetzen; um die Lösungen länger haltbar zu machen, fügt man auf den Liter 2 bis 3 g Chloroform zu. Will man die Wirkung des Phosphors mit der des Arseniks verbinden, so setzt man einer Lösung von 10 bis 30 g im Liter noch 0,1 bis 0,5 g arsenigsaures Natrium hinzu.

**Brauselimonade mit glycerin-phosphorsaurem Kalk:**

| | |
|---|---|
| Calcii glycerino-phosphorici | 10—30 g, |
| Acidi citrici . . . . . . . . | 5,0 „ |
| Natrii bicarbonici . . . . . | 4,0 „ |
| Aquae destillatae . . . . . | ad 1 L. |

Weinsäure lässt sich nicht verwenden, weil sie einen Niederschlag giebt.

Sirupus Calcii glycerino-phosphorici:

| | |
|---|---|
| Calcii glycerino-phosphorici | 10,0 g, |
| Acidi citrici . . . . . . | 1,0 „ |
| Sacchari albi . . . . . . | 610,0 „ |
| Aquae destillatae . . . . | 340,0 „ |

Die erhaltene Ausbeute bringt man mit weissem oder irgend einem aromatischen Sirup auf 1 kg.

## d. Sulfone.

In einer Veröffentlichung „Zur Theorie der *Wirkung der Disulfone*“ tritt F. Goldmann [2]) der Ansicht entgegen, dass die schlafmachende Wirkung des Sulfonals dem Freiwerden von Schwefelwasserstoff aus diesem Mittel im Organismus zuzuschreiben sei. Aus den Untersuchungen von Baumann und Kast ergiebt sich ebenfalls mit unzweifelhafter Sicherheit, dass der Schwefelwasserstoffgehalt der Sulfone bei ihrer hypnotischen Wirkung un-

1) Repert. de Pharm. 1895, 51. 2) Pharm. Ztg. 1895, 110, 121.

betheiligt ist und die Aethylgruppen das wirksame Princip in denselben darstellen. Die genannten Autoren erklären dadurch die hypnotische Unwirksamkeit mancher Disulfone (wie des Dimethyldisulfonmethan). Die Beweisführung von Baumann und Kast ist neuerdings durch Morro weiter vervollständigt und durch neue Belege verstärkt worden.

### e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde u. Ketone.

Conroy[1]) berichtet von einer *verfälschten Essigsäure*, die ein specifisches Gewicht von 1,04 hatte, aber wie auf Grund einer während des Gebrauchs nothwendig gewordenen Bestimmung sich erwies, nur 24,5 statt 29 % Essigsäure enthielt. Zwecks weiterer Untersuchung wurde eine Probe der Säure eingedampft und es blieben 1,87 % eines weissen Salzrückstandes, der sich als Natriumacetat erwies; eine weitere Probe der Säure, von derselben Bezugsquelle entnommen, ergab erneut die Beimengung von Natriumacetat und bewies, dass sie keine zufällige, wie ursprünglich vermuthet, sondern eine betrügerische war.

*Acetum pyrolignosum rectificatum.* Ueber ein Kunstproduct, welches 20 % Essigsäure enthielt und $2^1/_2$ mal so viel Permanganatlösung reducirte als verlangt wird, berichtet G. Vulpius[2]). Der Verfasser knüpft hieran die Forderung, das Arzneibuch solle für dieses Präparat, wie noch für manches andere nicht nur einen Mindestgehalt, sondern auch einen Höchstgehalt festsetzen, wozu im vorliegenden Falle die Bestimmung zu treffen sein würde, dass 10 cc gereinigter Holzessig mindestens 8, höchstens 9 cc Normalkalilauge zur Sättigung erfordern sollen.

Die Annahme von Vulpius, dass es sich bei dem obigen Kunstproduct um eine Mischung von Essigsäure, Holzessig und Wasser handelt, ist nicht unmöglich, aber sehr unwahrscheinlich, wenn, wie in demselben Artikel angegeben wird, das Präparat im Uebrigen den Anforderungen des D. A.-B. entsprach, also doch wohl klar und nur schwach gefärbt war. Es giebt ausser Brenzölen, die sich in dem angegebenen Verhältniss kaum klar gelöst erhalten würden, auch noch andere Permanganat reducirende Mittel, welche dem Holzessig zugesetzt werden könnten. Jedenfalls handelte es sich, wie Vulpius auch glaubt, um ein Versehen von Seiten der Drogenhandlung. Aus diesem einen Falle eine weitere Verschärfung der Prüfungsvorschriften in Form einer Aufstellung von Grenzzahlen nach unten und nach oben herzuleiten, erscheint nicht gerechtfertigt[3]).

Die *Prüfung von Acetum pyrolignosum rectificatum* nach dem Nachtrag zum Deutschen Arzneibuch hat G. Arends[4]) zum Gegenstand der Erörterung gemacht, welche auf die Verdoppelung der Ansprüche bei der Prüfung dieser Substanz hinweist und er-

1) Pharm. Journ. 1895, 982. 2) Südd. Apoth. Ztg. 1895, 336. 3) Pharm. Ztg. 1895, 436. 4) ebenda 111.

wähnt, dass schon die Ansprüche: „klar und farblos oder gelblich" den Gehalt an Empyreunur gewissermaassen begrenzen, und mit der erstgenannten Anforderung im Widerspruch stehen. Enthält das Destillat sehr viel brenzlicher Producte, so ist es entweder nicht klar, sondern trübe, oder es nicht farblos bis gelblich, sondern in den meisten Fällen schon nach acht bis vierzehn Tagen gelb und dunkelt sehr bald nach. Eins ist demnach nur möglich, nämlich reichlich empyreumatische Stoffe und pharmakopoewidriges Aussehen, oder nur eine begrenzte Menge derartiger Producte, wie das bisher der Fall war, und eine äussere Beschaffenheit, wie sie das D. A.-B. verlangt. — Die Bezeichnung „farblos" bei der Kaliumpermanganatprobe wird wie früher weiterhin als Verschwinden der rothen Färbung zu interpretiren sein.

Für Liquor Aluminii acetici bringt die Commission des Deutschen Apothekervereins [1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches folgende Fassung in Vorschlag:

*Liquor Aluminii „sub"acetici.*
„Basisch"-Aluminiumacetat-Lösung.

Zu bereiten aus: wie im D. A.-B.

..... Die Mischung bleibt „8 Tage" bei gewöhnlicher Wärme stehen und wird inzwischen oft umgerührt. Nach dem Durchseihen wird der Niederschlag ohne Auswaschen gepresst, die Flüssigkeit filtrirt „und auf ein spec. Gewicht von 1.044 bis 1,048 verdünnt".

„Eine" klare, farblose Flüssigkeit, „welche" in 100 Theilen 7,5 bis 8 Theile basisches Aluminiumacetat „enthält". Sie riecht schwach nach Essigsäure, reagirt sauer und besitzt einen süsslich zusammenziehenden Geschmack. „Werden 50 Theile der im Wasserbade erhitzten Flüssigkeit mit 1 Theile Kaliumsulfat versetzt, so gerinnt diese Mischung, wird aber nach dem Erkalten bald wieder flüssig und klar".

Das Präparat darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden und „beim Vermischen mit dem doppelten Raumtheile" Weingeist sofort nur opalisiren, aber keinen Niederschlag geben. 10 g „müssen" bei der Fällung durch Ammoniakflüssigkeit 0,25 bis 0,30 g Aluminiumoxyd „geben".

Es ist in Vorschlag gebracht worden, um die durch allmähliche Ausscheidung von Gyps entstehende Nachtrübung zu vermeiden, bei diesem Präparate das Calciumcarbonat durch Baryumcarbonat zu ersetzen. Dem Vortheile des Klarbleibens steht aber die sehr unerquickliche Beschaffenheit des in der Kälte entstehenden Baryumsulfates gegenüber, das nur sehr schwierig vom Filter vollständig zurückgehalten wird. Aus diesem Grunde hat sich die Commission gegen dieselbe ausgesprochen.

Das Präparat des Arzneibuches — ebenso das mit Baryumcarbonat bereitete — enthält noch unzersetztes Aluminiumsulfat; um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen, erscheint es geboten, die Ingredienzen wesentlich längere Zeit, als das Arzneibuch vorschreibt, in Berührung zu lassen.

*Liquor Kalii acetici.* Seitens der Commission des Deutschen Apothekervereins [1]) zur Prüfung des Arzneibuches wird

1) Apoth. Ztg. 1895, 555.

vorgeschlagen, dass das Präparat neutral oder kaum sauer reagiren solle (in Uebereinstimmung mit den bei Liquor Ammonii acetici gegebenen Bestimmungen). Die im D. A.-B. vorgeschriebene Verdünnung (1 + 1) für die Prüfung ergiebt ein Verhältniss von 1 : 6 Kaliumacetat zu Wasser, während das Kalium aceticum nach dem D. A.-B. in einer Lösung 1 : 20 geprüft werden soll. Zur Anstellung der Prüfungen auf Metalle, Schwefelsäure, Chloride wird eine Mischung von 3 Th. Kaliumacetatlösung mit 17 Th. Wasser (statt 1 + 1 nach dem D. A.-B.) vorgeschlagen.

*Ferrum aceticum siccum.* Ein selbst in siedendem Wasser lösliches Präparat stellt man nach Adam's pharmac. Laboratorium in Prag in folgender Weise her: Liquor Ferri sesquichlorati wird mit Liquor Ammonii carbonic. (beide 1 : 50) gefällt, der Niederschlag völlig mit destillirtem Wasser ausgewaschen, leicht ausgedrückt, auf einer Porzellanschale in Acid. acet. conc. gelöst und in Dampfbadwärme rasch getrocknet.[1])

Die *Prüfung von Plumbum aceticum* behandelte A. Schneider [2]). Derselbe hatte es sich zur Aufgabe gemacht, den Grund für die oft am reinen Bleizucker zu beobachtende blaue Färbung zu ermitteln, und fand, dass dieselbe nicht von Kupfer herrührte, wie man anzunehmen bisher geneigt war, sondern von einer mechanischen Verunreinigung durch Berliner Blau. Die Anwesenheit des letzteren glaubt Schneider dadurch erklären zu können, dass man bei einer etwaigen Ausfällung von Eisen aus der Bleizuckerlösung mittelst Ferrocyankalium dieses im Ueberschuss anwendete und den Ueberschuss bei der weiteren Verarbeitung vernachlässigte. Durch die oxydirenden Eigenschaften der atmosphärischen Luft mag sich dann wohl Berliner Blau gebildet haben. — Schneider prüfte bei dieser Gelegenheit die Empfindlichkeit der vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Probe mit Ferrocyankalium gegen Kupfer unter Heranziehung einiger anderer Proben zum Vergleich, nämlich Natriumcarbonat, Natronlauge (verschärft durch Zusatz von Weinsäure zur Bleiacetatlösung) und Ammoniak. Die Ferrocyankaliumprobe lässt sich übrigens noch in folgender Weise verschärfen. Man vermischt die Bleiacetatlösung mit einem Ueberschuss von Magnesiumsulfatlösung und fügt erst Ferrocyankalium hinzu, wenn sich der Niederschlag von Bleisulfat abgesetzt hat. Nach einiger Zeit erscheint dann eine röthliche Färbung der überstehenden Flüssigkeit; allmählich scheidet sich hierauf ein röthlicher Niederschlag ab, der sich von dem darunter liegenden Bleisulfat scharf abhebt. — Die Grenze der Empfindlichkeit der vorstehend beschriebenen Reactionen liegt bei einem Gehalt von Kupferacetat im Bleiacetat:

---

1) Durch Pharm. Centralh. 1895, 174. 2) ebenda 550.

| | |
|---|---|
| Natronlauge | 1 : 250. |
| Natronlauge und Weinsäure | 1 : 300. |
| Natriumcarbonat | 1 : 300. |
| Ammoniak | 1 : 1000. |
| Ferrocyankalium | 1 : 2000. |
| Ferrocyankalium und Magnesiumsulfat | 1 : 4000. |

Mittelst der im D. A.-B. III. angegebenen Probe ist also noch ein Gehalt von 0,05 % Kupferacetat im Bleiacetat nachweisbar.

*Uranium aceticum purissimum* $(C_2H_3O_2)_2UrO_2+2H_2O$ ist ein gelbes, wasserlösliches Salz. Die günstige Wirkung bei acutem Schnupfen erklärt sich bei beiden Mitteln wohl einerseits durch deren antibacterielle Eigenschaften, andererseits durch die Fortschwemmung der Bacterien in Folge der starken Secretion [1]).

*Ameisensäure.* Fr. Freyer [2]) hat versucht, die *maassanalytische Bestimmung der Ameisensäure* neben Essigsäure (der häufigste in der Praxis vorkommende Fall) mittels Chromsäure auszuführen. Letztere ist auf verdünnte Essigsäure ohne jede Einwirkung, während die Ameisensäure glatt in $CO_2$ und $H_2O$ gespalten wird. Zur Ausführung der Bestimmung verfährt Freyer wie folgt: 10—20 cc der Ameisensäurelösung, welche bis 0,5 g enthalten können, werden mit 50 cc einer 6 %igen Kaliumdichromatlösung und 100 cc concentrirter Schwefelsäure ½—1 Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann die Flüssigkeit auf 200 cc ergänzt und in einem aliquoten Theil die unveränderte Chromsäure zurücktitrirt. Freyer verwendete hierzu gewöhnlich 10 cc. Dieselben werden mit 1—2 g jodsäurefreiem Jodkalium, 10 cc Phosphorsäure (25 %) und etwas Wasser versetzt, ungefähr 5 Minuten stehen gelassen und dann mit ausgekochtem Wasser auf 100 cc verdünnt. Das ausgeschiedene Jod wird mit 1/10 Normal-Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator bestimmt, wobei die Färbung der Jodstärke in ein helles Grün umschlägt. Der Zusatz von Phosphorsäure geschieht, um den das Ende der Reaction anzeigenden Umschlag von Blau in Grün schöner hervortreten zu lassen. — Für die practische Anwendung der vorstehend beschriebenen Methode, welche sich besonders bei den so häufig vorkommenden Gemengen von essigsauren und ameisensauren Salzen (z. B. aus der Chloroformfabrication) anwenden lässt, giebt Freyer folgenden Weg an: Man destillirt nach Zusatz von conc. Schwefelsäure im Wasserdampfstrome, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt, titrirt in einem aliquoten Theil die Gesammtsäure und bestimmt in einem anderen Theil die Ameisensäure mit Chromsäure, nachdem man die hierzu abgemessene Menge des Destillats unter Zusatz von überschüssiger Natronlauge genügend concentrirt hat. Inwieweit die übrigen höheren Fettsäuren unter diesen Verhältnissen auf Chromsäure einwirken, bedarf noch weiterer Untersuchungen.

1) Ber. von Merck 1895, Jan. 2) Chem. Ztg. 1895, No. 51.

Zum *Nachweis des Formaldehyds* empfiehlt G. Romijn[1]) die Umsetzung desselben in Hexamethylentetramin und die Identificirung dieser Base durch einige mikrochemische Reactionen. Man bringt einen Tropfen der Flüssigkeit, worin man das Formaldehyd vermuthet, oder wenn nöthig einen Tropfen des davon erhaltenen Destillates, auf einen Objectträger, vermischt mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Bei Anwesenheit von Formaldehyd hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der, wie Verfasser hervorhebt, regulär krystallisirt. Auch aus Alkohol krystallisirt das Hexamethylentetramin regulär. (Siehe die entgegengesetzte Angabe von Butlerow, Lieb. Annalen 115, S. 322 und Hofmann, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 2, S. 152.) Man löst wieder in einem Tropfen Wasser und prüft verschiedene Antheile mit den nachfolgenden Reagentien. Die Empfindlichkeit wurde mit Lösungen von reinem Hexamethylentetramin untersucht.

1. Mercurochlorid im Ueberschuss. Es entsteht hierbei sofort ein regulärer krystallinischer Niederschlag; bald sieht man drei-, vier- und sechsseitige Starren und später Octaëder. Letztere entstehen in sehr grosser Menge bei einer Concentration 1 : 10000, aber auch noch sehr deutlich bei 1 : 100000.

2. Platinchlorid giebt Octaëder, welche viel Aehnlichkeit haben mit Ammoniumplatinchlorid, aber viel stärker gefärbt sind. Concentration 1 : 1000 noch deutlich, 1 : 10000 nicht mehr wahrzunehmen.

3. Phosphormolybdänsäure giebt rhombische Rechtecke. Bei einer Concentration 1 : 10000 sehr schön.

4. Jodkalium, Jodwismuthjodkalium giebt in schwach salzsaurer Lösung gelbe reguläre Krystalle, meist Octaëder. Concentration 1 : 1000 sehr deutlich, 1 : 10000 nach einiger Zeit.

5. Mit Stannochlorid und concentrirter Salzsäure entstehen rhombische Nadeln und kreuzförmige Aggregaten. Concentration 1 : 100 sehr deutlich, 1 : 1000 nur noch eben wahrzunehmen.

6. Kaliumquecksilberjodid und ein wenig verdünnte Salzsäure giebt hexagonale, sechsseitige, hellgelb gefärbte Starren. Concentration 1 : 10000 noch sehr deutlich, 1 : 100000 nicht mehr zu erkennen.

7. Mit Jodjodkalium entstehen rautenförmige Krystalle und Aggregaten des rhombischen Systems, sehr schön bei einer Concentration 1 : 1000, bei 1 : 10000 nicht mehr.

8. Mit Pikrinsäure bilden sich Nadeln, wahrscheinlich rhombisch, bei 1 : 1000 nach einiger Zeit.

Weiter entstehen noch Verbindungen mit salpetersaurem Silber, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Goldchlorid, Phenolen, wie Benzophenol, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Eisessig und salpetersaurem Kali.

Diese Verbindungen sind meist rhombisch oder monoklinisch krystallisirt.

Die Reaction mit Quecksilberchlorid ist dadurch merkwürdig, dass zwei Verbindungen mit diesem Salz bestehen. Ist das Hexamethylentetramin im Ueberschuss, so entsteht eine schwer lösliche Verbindung in monoklinen Krystallen, bei Ueberschuss von Quecksilberchlorid entsteht der oben erwähnte reguläre Körper. Für eine Reaction im Reagensrohr empfiehlt Romijn diejenige mit

1) Ned. Tijdschr. voor Pharm. Chem. Tox. 1895, 169.

Quecksilberchlorid, besonders weil man alsdann durch eine Stickstoffbestimmung die Anwesenheit von Formaldehyd unzweifelhaft feststellen kann. Weiter ist noch hervorzuheben, dass Verfasser das Hexamethylentetramin aus Milchsäure frei auskrystallisirt erhielt; mit schwachen Säuren geht es also keine Verbindung ein. Wird das Nitrat mit starker Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, so wird zuerst ein farb- und geruchloses Gas entwickelt; setzt man die Erwärmung bis zu völliger Entfärbung fort, so findet man auf jedes Molekül des Nitrats nur drei Atome Stickstoff, während das Salz $C_6H_{12}N_4.HNO_3$ davon fünf enthält. Das Stickstoffatom der Salpetersäure wird also mit einem Atom des Amidstickstoffs ausgetrieben.

Zur *Kenntniss des Formaldehyds* theilt B. A. van Ketel [1]) folgende Beobachtung mit. Wird Formaldehydlösung (etwa 35 %ig) auf starke Schwefelsäure gegossen, so entsteht binnen 3 Minuten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeitsschichten ein weisser Niederschlag, der sich in der Formaldehydlösung ausbreitet, so dass nach einigen Stunden die gesammte Formaldehydlösung in eine weisse krystallinische Masse umgewandelt ist. Findet eine schwächere Formaldehydlösung, als oben angegeben wurde, Anwendung, so tritt die Reaction bedeutend langsamer ein. Der entstandene weisse, in Wasser unlösliche Körper ist wahrscheinlich eine polymere Modification des Formaldehyds; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich Formaldehyddämpfe.

Die im Nachtrage zum Arzneibuch aufgenommene *Gehaltsbestimmung des Formaldehyds* besprach Th. Salzer [2]). Das zuerst von Legler angegebene Verfahren gründet sich bekanntlich darauf, dass bei Einwirkung von Formaldehyd auf Ammoniak 6 Mol. des ersteren mit 4 Mol. des letzteren 1 Mol. Hexamethylenamin bilden ($6H_2CO + 4NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$). Gegen diese Bestimmungsweise wurde von Lösekamm (Berl. Ber. XXII, S. 1565) eingewendet, dass das Hexamethylenamin eine einsäurige Basis sei, dass also auf je 6 Mol. Formaldehyd nicht 4 Mol., sondern gleichsam nur 3 Mol. Ammoniak gebunden werden könnten oder bei oben angegebenem Versuch nur 0,535 g $NH_3$, so dass noch 0,425 $NH_3$ überschüssig wären und 20 cc Salzsäure zu ihrer Sättigung nicht ausreichten. Diesen Widerspruch klärte bald darauf Eschweiler (Berliner Ber. XXII, S. 1929) dahin auf, dass Legler als Indicator Lackmus, Lösekamm dagegen Methylorange, Cochenille oder Tropäolin vorgeschrieben hatte. — Wenn auch die im Arzneibuch aufgenommene Gehaltsbestimmung der Formaldehydlösung (mit Rosolsäure als Indicator) an sich nicht beanstandet werden kann, so scheint es doch nicht berechtigt, dass nur ihretwegen ein neues Reagens Aufnahme in das Arzneibuch gefunden hat, denn Salzer weiss nicht, welchen Vorzug die Rosolsäure vor dem Lackmus hätte. Ebenso wenig wäre es gerecht-

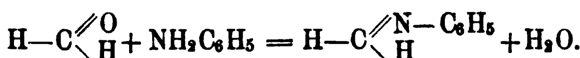
1) Pharmac. Weekblad 31. Jahrg., No. 49. 2) Pharm. Ztg. 1895, 157.

fertigt, wegen dieser Bestimmung das in der Apoth. Ztg. (1895, 75) empfohlene Normalammoniak in das Arzneibuch aufzunehmen, denn diese Lösung würde bei dem seltenen Gebrauch nicht unveränderlich bleiben und ausserdem hat Eschweiler a. a. O. nachgewiesen, dass so verdünntes Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Formaldehyd nur langsam und unvollständig einwirkt.

M. Klar[1]) macht darauf aufmerksam, dass die *Gehaltsbestimmung des Formaldehyds* nach dem Deutschen Arzneibuch (Nachtrag) einige Fehlerquellen in sich birgt, welche in der Form und Concentration der angewendeten Ammoniakflüssigkeit und in der Verwendung der Rosolsäure als Indicator zu suchen sind. Verf. hat dagegen mit folgendem Verfahren übereinstimmende Ergebnisse erhalten: In einen mit gut schliessendem Glasstopfen versehenen Normalkolben von 250 cc werden 60 cc vorher gut durchgeschütteltes Normalammoniak (= 1,0200 g $NH_3$) und dann 5 cc Formaldehyd gegeben, umgeschüttelt und dann 3—4 Stunden bei Seite gesetzt. Nach dieser Zeit durchschüttelt man abermals, um das über der Flüssigkeit stehende Ammoniakgas wieder zur Absorption zu bringen, lüftet dann vorsichtig den Stopfen, giebt schnell 20 cc Normal-Salzsäure hinzu und füllt nun mit Wasser auf 250 cc auf. In Theilportionen von 25 cc wird dann unter Zusatz eines, höchstens 2 Tropfen Rosolsäurelösung (resp. Lackmus) mit Normal-Natronlauge (oder besser $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge) der Ueberschuss der Säure bestimmt; diese gefundenen Cubikcentimeter mit 10 multiplicirt geben dann die zum Rücktitriren nöthigen Cubikcentimeter Normal-NaOH an, woraus sich der Formaldehydgehalt leicht berechnen lässt. Dieses Verfahren bietet den Vortheil, mit einem Ammoniak von ganz bestimmtem Gehalte zu arbeiten, nur Spuren von $NH_3$ dabei zu verlieren und beim Titriren viel kleinere Flüssigkeitsmenge zu haben, und infolge dessen mit kleinstem Indicatorzusatz einen viel schärferen Umschlag zu erhalten. Auch lässt sich die Titration nach Belieben so oft wiederholen, bis man genau übereinstimmende Resultate erhalten hat. Die Titration selbst nimmt man am besten in einer kleinen weissen Porzellanschale vor, da der Umschlag in solcher weit schärfer hervortritt als im Becherglas auf weissem Papier. Da Formaldehyd wohl selten neutral, sondern meist etwas sauer angetroffen wird, so empfiehlt es sich ferner, in einem zweiten Versuche mit Normalnatronlauge und Phenolphtaleïn diese Säuremenge zu bestimmen und von dem Resultate in Abzug zu bringen.

Die in verschiedenen Lehrbüchern und pharmaceutischen Commentaren beschriebene *gewichtsanalytische Bestimmung von Formaldehyd mittels wässeriger Anilinlösung* gründet sich darauf, dass Formaldehyd und Anilin sich im einfachen molekularen Verhältniss so umsetzen, dass unter Austritt von Wasser ein dritter Körper entsteht — das sogen. Anhydroformaldehydanilin:

1) Pharm. Ztg. 1895, 438.



Dieser Körper entsteht beim Zusammenbringen von Anilin und Formaldehyd als ein weisser, voluminöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der bei 40° ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Wenngleich diese gewichtsanalytische Methode ganz leidliche Resultate liefert, so wird sie durch das lange Sedimentiren, durch das zeitraubende Abfiltriren der grossen Flüssigkeitsmenge und das noch langweiligere Trocknen des voluminösen Niederschlages bei 40°, das viel Zeit in Anspruch nimmt, in der Praxis wohl nicht zur Anwendung kommen. Aber man kann, denselben chemischen Process zu Grunde legend, die ganze Operation schnell und mit grösserer Genauigkeit auch maassanalytisch auf acidimetrischem Wege mit Congoroth als Indicator durchführen. Um Formaldehydlösungen von der ungefähren Stärke wie die des D. A.-B. mit Anilinlösung maassanalytisch zu bestimmen, hat M. Klar [1]) folgendes Verfahren angewandt: 3 g reinstes Anilin werden in 1000 cc Wasser gelöst und zunächst bestimmt, wieviel Cubikcentimeter Zehntelnormalsalzsäure zur Sättigung von 10 cc der obigen Anilinlösung erforderlich sind. 10 cc dieser Lösung werden zu diesem Zwecke in ein Becherglas gegeben (oder in eine kleine weisse Porzellanschale), einige Tropfen wässrige Congorothlösung (1 : 1000) zugesetzt und nun unter Umrühren so lange $^1/_{10}$ Normalsalzsäure tropfenweise zufliessen lassen, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit in ein stark blaustichisches Violett übergegangen ist. Diesen Moment erkennt man nach einiger Uebung daran, dass ein weiterer geringer Ueberschuss die Farbe nicht mehr verändert und erst bei viel grösserem Ueberschuss die Farbe ins reine Blau überschlägt. Mit gleichem Vortheil kann man auch sogenanntes Congopapier anwenden, das man sich durch Tränken von Filtrirpapier mit einer wässerigen Lösung von Congoroth (1 : 1000) herstellt. Bei Anwendung dieses Papiers arbeitet man nach der sogenannten Tüpfelmethode, d. h. man setzt so lange tropfenweise $^1/_{10}$ Normalsalzsäure hinzu, bis ein mit einem dünnen Stäbchen herausgenommener Tropfen auf Congopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der allmählich wieder verschwindet. Nachdem man auf eine dieser beiden Arten durch zwei gleiche Resultate die zur Sättigung von 10 cc obiger Anilinlösung erforderlichen Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normalsalzsäure erfahren hat, berechnet man hieraus den thatsächlichen Anilingehalt der Lösung, indem 1 cc $\frac{N}{10}HCl = 0{,}0093$ g $NH_2C_6H_5$ entspricht. Hat man dies ein für alle Mal festgestellt, so führt man die eigentliche Bestimmung wie folgt aus: In einen Normalkolben von 500 cc Inhalt giebt man genau gemessen 400 cc obiger titrirter Anilinlösung, lässt dann tropfenweise unter Schütteln 1 cc der zu unter-

1) Pharm. Ztg. 1895, 578.

suchenden Formaldehydlösung aus einer Bürette zufliessen und füllt dann bis zur Marke auf 500 cc auf. Nach einiger Zeit der Ruhe filtrirt man durch ein trocknes Filter in ein trocknes Kölbchen einen aliquoten Theil ab und bestimmt nun genau wie oben in je 50 cc dieses Filtrates mittels $^1/_{10}$ Normalsalzsäure das überschüssige Anilin. Multiplicirt man die für 50 cc Filtrat gebrauchten Cubikcentimeter mit „10" (weil auf 500 aufgefüllt), so erhält man nach der Umrechnung auf Anilin in dieser Zahl die Gesammtmenge des überschüssigen Anilins. Diese Zahl subtrahirt man von dem ursprünglich zugegebenen Anilin (400 cc Lösung = 1,1456 $NH_2C_6H_5$) und erhält in der Differenz die Anilinmenge, die mit Formaldehyd in Reaction getreten ist; daraus lässt sich leicht die Formaldehydmenge berechnen. Beispiel: 10 cc Anilinlösung erforderten 3,08 cc $^1/_{10}$ Normalsalzsäure. Da nun 1 cc $^1/_{10}$ Normalsalzsäure = 0,0093 g $NH_2C_6H_5$ entspricht, so sind in 10 cc obiger Anilinlösung = 0,02864 g Anilin enthalten, in den angewandten 400 cc mithin = 1,1456 g $NH_2C_6H_5$. 50 cc des Filtrates erforderten zum Rücktitriren 3,11 cc $^1/_{10}$ Normalsalzsäure = 0,02892 g $NH_2C_6H_5$; in 500 cc Filtrat sind daher = 0,2892 g Anilin enthalten.

| | | |
|---|---|---|
| Ursprünglich zugesetzt = 400 cc Anilinlösung | = 1,1456 | Anilin |
| Durch Rücktitration gefunden . . . . . . . . | = 0,2892 | „ |
| Verbraucht für Formaldehyd . . . . . . . . | = 0,8564 | Anilin |

Die Zahl multiplicirt mit der Constanten „32,25" giebt bei Anwendung von 1 cc der zu prüfenden Formaldehydlösung direct die in 100 cc enthaltenen Procente Formaldehyd an (im speciellen Falle = 27,58 %; nach der Methode des D. A.-B. gefunden = 27,63 %). — Uebrigens kommt dieser maassanalytischen Anilinmethode keinerlei Vorzug vor der Ammoniakmethode des D. A.-B. zu, man müsste denn die viel geringere Flüssigkeit einer wässerigen Anilinlösung ins Auge fassen; jedenfalls ist bei Anwendung von Congoroth und Anilin der Umschlag auch nicht deutlicher als bei Verwendung von Rosolsäure resp. Lackmus und Ammoniak.

*Formaldehyd* setzt sich mit gelöstem salzsauren *Hydroxylamin* rasch und glatt um, im Sinne der Gleichung: $NH_2 . OH . HCl + H . CHO = CH_2 : N . OH + H_2O + HCl$.

Auf diese Umsetzung lässt sich nach A. Brochet und R. Cambier[1]) eine bequeme *titrimetische Bestimmung von Formaldehyd* gründen, bei welcher als Indicator Methylorange zu benutzen ist, weil salzsaures Hydroxylamin diesem Indicator gegenüber neutral reagirt. — Da sich Formaldoxim, wie schon Scholl (Ber. d. Deutschen chem. Ges. 1891, 576) beobachtet hat, beim Kochen freier wässeriger Lösung sehr leicht in Wasser und Blausäure spaltet, so lässt sich das Hydroxylamin auch zum empfindlichen, *qualitativen Nachweis des Formaldehyds* benutzen, indem man die zu prüfende Lösung mit der wässerigen Lösung eines Hydroxylaminsalzes (natürlich wird man nicht das salzsaure Salz verwenden) kocht und dann auf Blausäure prüft.

1) Compt. rend. 1895, 449.

Ueber die *desinficirenden Eigenschaften des Formaldehyds* äussert sich L. Lewin[1]) in folgender Weise: Der antibacterielle Werth des Formaldehyds ist kein geringer, und er besitzt ausserdem zwei grosse Vorzüge, flüchtig zu sein, also tief in durchdringbare Gegenstände einzudringen, und billig zu sein. Aber die desinficirende Eigenschaft findet ihre Begrenzung bei der Desinfection von Räumen und Gegenständen; Kleiderballen lassen sich z. B. nicht desinficiren. Um eine Reinigung derselben vorzunehmen, müssen schichtweise mit Formalin getränkte Tücher zwischen die Desinfectionsobjecte gelegt werden. Ja, in den zuletzt berichteten Versuchen konnten Kleider, welche auf Löschpapier befestigte pathogene Organismen in den Taschen enthielten und in einem Kasten über Formalindämpfe aufgehängt waren, kaum durch 250 bis 500 cc Formalin desinficirt werden. Die für Räume bisher als ausreichend angegebenen Quantitäten hält Lewin, vorausgesetzt, dass hierbei überhaupt Desinfection zu erzielen ist, für zu gering.

Im Kaiserlichen Gesundheitsamte sind neuerdings Versuche mit einer einfachen *Vorrichtung zur directen Erzeugung von strömenden Formaldehyddämpfen* gemacht worden, welche nach Mittheilung von Dieudonné[2]) recht befriedigende Resultate ergeben haben. Die Construction des verhältnissmässig einfachen Apparates beruht auf der schon bekannten Thatsache, dass sich Formaldehyd durch Oxydation des Methylalkohols (Holzgeistes) mittelst des Sauerstoffs der Luft bildet. Der Apparat besteht aus einer Barthel'schen Löthlampe, welche mit Holzgeist statt des zu Löthzwecken gebräuchlichen gewöhnlichen Spiritus gefüllt ist, und aus einem in das Ausströmungsrohr passenden Einsatz von Platingeflecht. Nachdem in der sonst üblichen Weise die Verdampfung des Holzgeistes eingeleitet und eine Stichflamme erzeugt ist, wird das Platingeflecht in der Stichflamme zum Glühen gebracht, in das Ausströmungsrohr gesteckt und hierauf die Flamme ausgelöscht. Sofort entwickeln sich Dämpfe von Formaldehyd durch die beim Vorbeistreichen der Holzgeistdämpfe an dem glühenden Platingeflecht erfolgende unvollkommene Verbrennung des Methylalkohols. Die Dämpfe strömen ähnlich wie eine Stichflamme in starkem Zuge aus. Die Lampe functionirt, wenn sie in Gang gesetzt ist, vollkommen sicher bis zum völligen Verbrauch des Alkohols, so dass es genügt, dieselbe in dem zu desinficirenden Raume aufzustellen und die sich entwickelnden Dämpfe so lange als nöthig einwirken zu lassen. Die Desinfectionsversuche des Kaiserlichen Gesundheitsamtes wurden theils im Kleinen in einer 21 Liter fassenden Glasglocke, theils im Grossen in einem Zimmer von etwa 28 cbm Rauminhalt ausgeführt. In der Glocke waren nach 5 Minuten langem Brennen der Lampe Cholera- und Typhusbacillen in 10, Eiterbacterien in 15 Minuten, Milzbrandsporen in

1) Deutsche med. Wochenschr. 1895, 268. 2) Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt XI.

$1^1/_2$ Stunden abgetödtet. Bei den Versuchen im Zimmer wurden im Ganzen 320 g Methylalkohol in Formaldehyd umgewandelt und die Dämpfe 24 Stunden lang auf die in verschiedenen Höhen des Zimmers angebrachten Prüfungsobjecte einwirken gelassen. Es zeigte sich, dass nach dieser Zeit sowohl die Cholera-, Typhus- und Eiterbacterien, als auch die Milzbrandsporen abgetödtet waren. Selbst Felle und Lederwaaren, welche bekanntlich leicht durch die sonst gebräuchlichen Desinfectionsmittel beschädigt werden, konnten ohne jeden Schaden wirksam desinficirt werden. Ungeziefer (Motten, Wanzen u. dgl.) werden natürlich ebenfalls durch die Formaldehyddämpfe beseitigt. Dabei hat der Apparat durch seine Handlichkeit den Vortheil, dass bestimmte Stellen an den Wänden u. dergl. besonders intensiv den Dämpfen ausgesetzt werden können. Auch zur Bekämpfung von thierischen Schmarotzern an Bäumen lässt sich die Vorrichtung mit Nutzen verwenden. Bei dem ziemlich niedrigen Preise des Holzgeistes sind die Kosten für eine Desinfection mit der Lampe verhältnissmässig geringe, so dass dieselbe auch für den Hausgebrauch verwendbar ist.

Auch B. Tollens[1]) hat einen einfachen Apparat zur Erzeugung von Formaldehyd (*Formaldehyd-Lampe*) construirt.

*Trioxymethylen* (Paraform, Triformol), $(CH_2O)_3$ (Polymeres des Formaldehyds). Lockeres weisses Pulver, das sich in kochendem Wasser, Natronlauge und Barytwasser löst; beim Verflüchtigen wird Trioxymethylen wieder in Formaldehyd zurück verwandelt. Das Trioxymethylen (Paraform) ist nach Aronson ein sehr starkes Antisepticum, das unter den als Darmantiseptica gebrauchten Präparaten nur im $\beta$-Naphthol seines Gleichen findet, da es nicht nur die Bacterien selbst tödtet, sondern auch die von ihnen erzeugten toxischen Producte unschädlich macht. Aronson glaubt, das Trioxymethylen als beachtenswerthes Darmdesinficiens bei Darmkatarrhen, Typhus und Cholera empfehlen zu dürfen. Die physiologische Wirkung des Trioxymethylens gleicht der des Calomels. Bei chirurgischen Fällen hält Aronson den Gebrauch des Trioxymethylens nicht für rathsam, da die damit behandelten Wundflächen stark gereizt werden. Berlioz und Annequin fanden, dass das Trioxymethylen, in Pillenform gegeben, schlecht vertragen wird. Durch Aufhängen von Tüchern, welche mit einem Brei von Trioxymethylen und concentrirter Chlorcalciumlösung bestrichen sind, kann man inficirte Wohnräume desinficiren[2]).

*Urotropin.* Mit diesem Namen belegt Nicolaier[3]) das durch Zusammenbringen von Formaldehyd und Ammoniak entstehende *Hexamethylentetramin,*



$$6(HCOH) + 4NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O,$$

Formaldehyd Ammoniak Hexamethylentetramin

welches in Gaben bis zu 6 g täglich von Erwachsenen ohne un-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 261. 2) Ber. von E. Merck 1895, Jan. 3) Deutsche med. Wochenschr. 1895, 541.

angenehme Nebenwirkungen genommen werden kann. Unter dem Einflusse dieses Mittels vermehren sich die Harnmenge und die Harnsäure; harnsaure Salze, die vorher in reichlicher Menge aus dem Harn ausfielen, kommen nicht mehr zur Ausscheidung; dabei bleibt der Harn stets sauer. Giebt man nach Nicolaier einem Erwachsenen, dessen Harn bei Bruttemperatur harnsaure Steine selbst bei mehrtägiger Einwirkung nicht löst, genügend grosse Dosen dieses Mittels, so zeigt sich, dass dann in dem Harn bei 37 ° die Lösung der eingelegten harnsauren Steine schon im Laufe der ersten 24 Stunden beginnt und allmählich fortschreitet, so dass nach einer Reihe von Tagen nur noch das organische, aus einer eiweissartigen Substanz bestehende Gerüst dieser Steine vorhanden ist. Der Harn verliert die harnsäurelösende Eigenschaft, sobald das Urotropin ausgeschieden ist. Selbst nach dem Gebrauche kleiner Dosen Urotropin giebt der Harn, ebenso wie eine wässerige Urotropinlösung, mit Bromwasser einen orangegelben Niederschlag, das Dibromid des Hexamethylentetramins. Schon $^1/_4$ Stunde nach der Darreichung von Urotropin lässt sich dasselbe mittelst der vorerwähnten Reaction im Harn nachweisen. Als gewöhnliche Gaben des Urotropins betrachtet Nicolaier 1 bis 1,5 g täglich (des Morgens auf einmal in Wasser gelöst). Das Urotropin ist auch im Stande, schon bei kleinen Tagesgaben von 0,5 bis 1,5 g die ammoniakalische Gährung des Harns in der Blase zu hindern. Das Urotropin wird von der chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin hergestellt.

Ueber Hexamethylentetramin s. auch unter Jodoformin (S. 259).

*Bromalin* ist Hexamethylentetraminbromaethylat, wahrscheinlich von der Formel $C_6H_{12}N_4, C_2H_5Br$. Es bildet farblose Blättchen oder ein weisses krystallinisches Pulver, das sich in Wasser sehr leicht löst; die Lösung besitzt wenig Geschmack. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es unter starkem Aufblähen und Abscheidung von Kohle zwar langsam, aber vollständig. Gegen 200 ° C. wird das Bromalin unter theilweiser Zersetzung flüssig; mit kohlensaurem Natron erwärmt, entwickelt es Formaldehyd und in der mit Salzsäure übersättigten Lösung kann leicht Brom nachgewiesen werden. Das Bromalin wurde ursprünglich von G. Bardet (Les nouv. remèdes 1894, 171) unter dem Namen „Bromäthylformin" als Ersatzmittel der Bromalkalien empfohlen. Da dieser Name zu Verwechselungen Anlass geben kann, hat E. Merck[1]) das Präparat unter der Bezeichnung „Bromalin" aufgeführt. Die Dosis beträgt das Doppelte des Bromkaliums. Die unangenehmen Nebenwirkungen der Bromalkalien besitzt das Bromalin nicht.

Ueber die *Verflüssigung des Chloralhydrats mittelst Phenol und Stearoptenen* hat Ed. Schaer[2]) eine Reihe ergänzender Beobachtungen angestellt, denen wir folgendes Wissenswerthe entnehmen: Chloralhydrat zeigt, wie dem Kampher, auch gewissen

1) Bericht Jan. 1895. 2) Archiv der Pharmacie 1895, 5.

anderen Kampherarten gegenüber ein im Wesentlichen übereinstimmendes Verhalten, d. h. es verflüssigt sich mit gewissen Stearoptenen, wenn es mit denselben im Verhältnisse gleicher Gewichtsmenge, unter leichtem Druck, oder auch unter Vermehrung des Contactes durch schüttelnde Bewegung vermischt wird. Die Verflüssigung der Mischung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur (10 bis 20°), leichter in einer Digestionswärme von 25 bis 35° vor sich. Zu seinen Versuchen benutzte Schär Menthol, Lauruskampher, Borneokampher, künstliches Borneol, Thymol, Diosphenol, Maticostearopten und Ngaikampher. Die verflüssigten Gemische des Chloralhydrats mit den aufgeführten Stearoptenen bleiben farblos; einzig das Gemisch mit Maticokampher nahm einige Zeit nach der Herstellung gelbbraune, zuletzt dunkelbraune Färbung an. Das Verhalten des Chloralhydrats zu Phenol ist ebenfalls schon seit längerer Zeit bekannt, und ist auch in neueren Pharmakopöen, wie z. B. in Pharm. helvetica III bereits in die Charakteristik des Chloralhydrats aufgenommen. Die Verflüssigung tritt sowohl bei Anwendung reinsten Theerphenols, als auch durch synthetisches Phenol rasch und in derselben Weise ein, wenn entweder gleiche Gewichtstheile oder die Molekulargewichtsverhältnisse (94 : 165) gebraucht werden. Wie gegen Chloralhydrat verhalten sich erwähnte Stearoptene, sowie Phenole in der Hauptsache auch gegen Chloralalkoholat, Butylchloralhydrat.

*Chloralformamid.* Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt folgende Fassung für den Artikel *Chloralum formamidatum* in Vorschlag:

Farblose, glänzende, geruchlose Krystalle von schwach bitterem Geschmacke; dieselben schmelzen bei 114 bis 115°, sind langsam in etwa 20 Theilen kaltem Wasser, sowie 1,5 Theilen Weingeist löslich.

Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Krystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung. Nach dem Erkalten der Lösung ist die Gegenwart von Ammoniak in derselben durch den Geruch, sowie durch das Auftreten weisser Nebel bei Annäherung von Salzsäure wahrzunehmen.

Die Lösung von Chloralformamid in Weingeist (1 = 10) darf blaues Lackmuspapier nicht röthen und sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort verändern. In der Hitze sei das Chloralformamid flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Vorsichtig aufzubewahren.
Grösste Einzelgabe 4,0 g.
Grösste Tagesgabe 8,0 g.

Begründung: Die Krystalle sind farblos, nicht weiss. Es erscheint wünschenswerth, dass eine Identitätsreaction nicht allein für den einen Componenten, das Chloral, sondern auch für den anderen, das Formamid, gegeben wird.

*Arabinochloralose und Xylochloralose.* Nach der Entdeckung der Chloralose (einer Verbindung von Chloral und Glykose — Jahresber. 1893 316) versuchten M. Richet und M. Hanriot[2])

---

1) Apoth. Ztg. 1895, 546. 2) Rép. de Pharm. 1895, 29; Compt. rend. 1895, No. 3; Apoth. Ztg. 1895, 144.

Combinationen von Chloral mit anderen Zuckerarten zu erhalten. Bei Saccharose und Maltose gelang dies nicht, während Arabinose, analog der Glykose, zwei Arabinochloralosen giebt, wovon eine löslich, die andere unlöslich ist. Ebenso bildet die Xylose zwei Xylochloralosen, wovon eine löslich, die andere unlöslich ist. Während nun bei der Arabinochloralose die schlaferregende Wirkung auf die Nervencentren eine ganz bedeutende ist, wogegen die Reizwirkung auf das Rückenmark zurücktritt, ist bei den Xylochloralosen gerade das Gegentheil der Fall. Nach der Stärke der hypnotischen Wirkung geordnet, entsteht die Reihenfolge: Arabinochloralose, Glykochloralose, Xylochloralose, während sie bezüglich der Wirkung auf das Rückenmark umgekehrt zu lesen ist. — Arabinose und Xylose vereinigen sich schwierig mit reinem Chloral; dagegen erfolgt die Vereinigung leicht bei Gegenwart einer Spur Salzsäure. β-Arabinochloral $C_7H_9Cl_3O_5$. Man erwärmt eine Mischung von 25 g Arabinose und 50 g Chloral unter Zusatz von 10 Tropfen Salzsäure eine Stunde hindurch bei 100°. Es entsteht eine lebhafte Reaction, darauf wird die Masse homogen und bräunt sich stark. Man destillirt zur Entfernung des überschüssigen Chlorals wiederholt mit Wasser, filtrirt und concentrirt. Die sich ausscheidenden Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren zuerst aus kochendem Wasser, dann aus heissem Chloroform. Das Arabinochloral stellt keine Krystalle oder Lamellen dar, die bei 183° schmelzen und sublimiren. Unter vermindertem Druck lassen sie sich unzersetzt destilliren. In kaltem Wasser und Chloroform sind sie wenig, in warmem Alkohol, Aether und Benzin ziemlich leicht löslich. Gegenüber den verschiedenen Reagentien verhält sich das Arabinochloral, wie das β-Glykochloral; nur mit salzsaurem Orcin giebt es eine blaue Färbung, während das letztere eine rothe Färbung giebt. Acetylchlorid wirkt bei Gegenwart von Zinkchlorid heftig auf dasselbe ein. Aus dem Reactionsproduct ist das Triacetylarabinochloral zu gewinnen. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht das Dibenzoylarabinochloral. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat werden kleine Mengen einer bei 257° schmelzenden Säure erhalten. — α-Arabinochloral. Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des β-Arabinochlorals erhält man durch Trocknen und Lösen in Aether nach Verdunstung des ätherischen Filtrats einen Rückstand, aus welchem durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und kochendem Chloroform das α-Arabinochloral erhalten wird. Indessen ist die vollständige Entfernung der β-Verbindung nur schwierig ausführbar. Die α-Verbindung bildet bei 124° schmelzende Blättchen, die in allen den oben genannten Lösungsmitteln viel leichter löslich sind, als die β-Verbindung. Durch Benzoylchlorid in alkalischer Lösung wird das Dibenzoylderivat erhalten. Durch Einwirkung von Acetylchlorid und Chlorzink wird ein nicht krystallisirbarer, in Wasser unlöslicher, in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslicher Aether erhalten. — Xylochloral. Die Xylose vereinigt

sich mit dem Chloral weniger leicht, als die Arabinose. Man muss mehr Salzsäure zufügen, länger erwärmen und die Ausbeute ist eine geringere. Im übrigen ist die Darstellungsweise die gleiche, wie oben. Das Xylochloral setzt sich aus den Lösungen fast rein ab; es genügt, dasselbe aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Eine Zerlegung in zwei Isomere war nicht möglich. Das Xylochloral krystallisirt in Blättchen, die bei 132° schmelzen und sich schon vorher theilweise verflüchtigen. Es ist in Wasser leichter löslich, wie das Arabinochloral und giebt mit salzsaurem Orcin dieselbe blaue Färbung, wie dieses. Mit Acetylchlorid bildet es eine sirupöse Masse, in welcher allmählich sehr leicht sich zersetzende Krystalle auftreten. Mit Benzoylchlorid bildet es das Dibenzoylchloral, kleine Krystalle; die in Wasser unlöslich, löslich in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln sind.

*Stearate* empfiehlt an Stelle der bekannten Oleate Frank Edel [1]) zur medicinischen Verwendung. Zur Darstellung derselben geht er vom stearinsauren Kali aus, mittelst dessen er die verschiedensten Metallsalze umsetzt. Dieses Kaliumstearat wird erhalten durch vorsichtiges Eingiessen einer wässrigen Kalihydratlösung (10,5 g in ca. 500 g) in eine heisse Lösung von 53 g Stearinsäure in 120 g Alkohol, welcher etwas Phenolphthaleïn zugesetzt worden ist, damit der Endpunct der Sättigung erkannt werden kann. Die so erhaltene Lösung wird mit destillirtem Wasser auf das Gewicht von 2,250 kg gebracht und dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen Stearate, zu deren Fällung man vortheilhaft einen Ueberschuss der Base anwendet, da sie sich sonst nur unvollkommen abscheiden und schwer auswaschen lassen. Aluminiumstearat, aus Aluminiumsulfat durch Fällen mit Kaliumstearat erhalten, bildet eine weisse weiche Masse, die sich leicht zu Pulver verwandeln lässt. Bleistearat, aus Plumb. aceticum erhalten, ist ein weiches, weisses unfühlbares Pulver. Eisenstearat, aus Liquor Ferri chlorati, eine braune Masse, die sich im trocknen Zustande leicht pulvert. Kupferstearat, aus Cupr. sulfuric., stellt ein feines, hellblaues Pulver dar. Manganstearat, aus Mangansulfat erhalten, ein hellbraunes, feines Pulver. Nickelstearat, aus Niccol. sulfuric., ist ein hellgrünes, weiches Pulver. Quecksilberstearat, aus Hydrarg. bichlorat. gefällt, stellt ein feines, weisses Pulver dar. Silberstearat, aus Argent. nitric., ist ein hellbraunes, weiches Pulver, welches sorgfältig unter Lichtabschluss getrocknet und aufbewahrt werden muss. Wismutstearat, aus einer Lösung von Bismut. subnitr. in Natronlauge gefällt, bildet eine körnige Masse, welche nach dem Trocknen leicht zu zerreiben ist. Zinkstearat, aus Zinc. acet. dargestellt, ein weisses, weiches, unfühlbares Pulver. Zinnstearat, aus Zinnchlorid gefällt, bildet ebenfalls ein weisses, weiches, unfühlbares Pulver.

1) Bullet. of Pharm. 1895, No. 10.

## f. Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_4$ u. s. w.

*Ferrum oxalicum oxydulatum* (Ferrooxalat) $FeC_2O_4 + 2H_2O$. Gelbes, in Salzsäure lösliches Pulver, welches in Dosen von 0,3 g zweimal täglich mit vollem Erfolge bei Chlorose angewendet wird[1]).

Eine *neue Identitätsreaction auf Citronensäure* hat L. Stahre[2]) angegeben. Es ist bekannt, dass durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Citronensäure Aceton gebildet wird und dass Aceton mit Brom bromsubstituirte Acetone liefert, welche von Alkali unter Bildung von Bromoform zersetzt werden. Wenn man also Citronensäure mit Permanganat erwärmt und dann einige Tropfen Bromwasser hinzufügt, so bildet sich ein weisser Niederschlag. Setzt man dann Natronlauge hinzu, so erkennt man deutlich den Geruch nach Bromoform. Stahre verfährt demnach zur Prüfung auf Citronensäure folgendermaassen: 1 cg Citronensäure wird in 1 cc Wasser aufgelöst, einige Tropfen $^1/_{10}$ Permanganatlösung zugefügt und dann erwärmt, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Schliesslich fügt man 3—5 Tropfen Bromwasser hinzu. Nach dem Abkühlen tritt die Reaction deutlich ein. Setzt man zur Controlle dem einen von zwei gleichen Theilen Bromwasser eine Spur Citronensäure hinzu und verjagt dann aus beiden Flüssigkeiten das Brom durch Erwärmen, so ergiebt die mit Citronensäure versetzte Portion mit $AgNO_3$ eine viel grössere Ausscheidung von Bromsilber als die citronensäurefreie Flüssigkeit.

Wie Schneider an Plumbum aceticum (s. S. 272) hat Pusch[3]) an *Citronensäurekrystallen das Vorkommen blauer Flecke* beobachtet. In Folge der Herstellung des rohen italienischen Citronensaftes durch Eindampfen in eisernen Gefässen wird derselbe eisenhaltig; das Eisen wird schliesslich mittelst Ferrocyankalium ausgefällt, und wenn hiervon im Ueberschuss angewendet wird, so erleidet dasselbe durch die Säure eine Zersetzung und giebt in Folge der Einwirkung der Luft zur Bildung blauer Flecken von Berliner Blau Anlass.

Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins[4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt für den Artikel *Agaricin* folgende Fassung in Vorschlag:

*Acidum agaricinicum.*

Agaricinsäure.

Ein weisses aus mikroskopischen Krystallen bestehendes geruch- und geschmackloses Pulver, das gegen 114° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Bei stärkerem Erhitzen verkohlt Agaricinsäure unter Ausstossung weisser Dämpfe und unter Verbreitung des Geruches verbrennender Fettsäuren. Agaricinsäure löst sich wenig in kaltem Wasser, in heissem Wasser quillt sie auf, in siedendem löst sie sich zu einer klaren schäumenden Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier röthet und beim Erkalten sich stark trübt. Die Säure löst sich in 130 Theilen kaltem und 10 Theilen heissem Weingeiste, noch leichter in heisser Essigsäure und heissem Terpentinöl, nur

1) Ber. von E. Merck 1895, Jan.
2) Nord. farm. Tidskr. 1895, 141.
3) Durch Pharm. Centralh. 1895, 552.
4) Apoth. Ztg. 1895, 545.

wenig in Aether, kaum in Chloroform. Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit nehmen die Säure zu einer klaren, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf.

Kocht man 0,1 g Agaricinsäure mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen im Wasserbade ölige Tropfen abscheiden, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren.

In der Glühhitze muss Agaricinsäure, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen.

Die Fassung des Arzneibuches lässt sehr unreine Präparate zu und enthält hinsichtlich des „Caramelgeruches" beim Verbrennen eine unrichtige Angabe. Die vorstehende Fassung, die auch in redactioneller Hinsicht mancherlei Aenderungen erfahren hat, gestattet nur eine reine Agaricinsäure, wie sie ohne Schwierigkeit von den Fabriken geliefert werden kann und thatsächlich auch geliefert wird. Es möchte sich empfehlen, unter diesen Umständen das rohe Agaricin, wie es das Arzneibuch führt, fallen zu lassen. Ob die grösste Einzelgabe etwa herabzusetzen ist, muss pharmakologischer Erfahrung anheimgestellt werden. (Der im D. A.-B. angebrachte Vermerk „vorsichtig aufzubewahren", durch den das Mittel in die Tabelle C eingereiht wird, ist der vorstehenden vorgeschlagenen Neufassung wohl irrthümlich nicht beigesetzt worden. Red. der Pharm. Centralh.)

Mohler hatte schon früher ein Verfahren angegeben, um *Weinsäure mittels Resorcin nachzuweisen.* Erhitzt man in einer Porzellanschale Weinsäure mit einer Lösung von Resorcin in concentrirter Schwefelsäure auf 125—130°, so erscheinen zunächst röthliche Streifen. Allmählich färbt sich die Flüssigkeit vollständig roth-violet. Andere organische Säuren geben diese Reaction nicht. Störender wirkt jedoch die Gegenwart von Nitriten, Nitraten und Chloraten, da diese gleichfalls Färbungen hervorrufen. Deniges[1]) hat die Reaction studirt und empfiehlt die folgende Abänderung: Man löst 2 g durchaus weisses Resorcin in 100 cc Wasser und fügt 0,5 cc concentrirte Schwefelsäure hinzu. Von dieser Lösung setzt man zwei oder drei Tropfen zu 2 cc concentrirter Schwefelsäure, fügt alsdann einige Tropfen der auf Weinsäure zu untersuchenden Flüssigkeit hinzu und erwärmt langsam. Bei 115° entsteht eine roth-violette Färbung, die beim weiteren Erwärmen auf 130—140° an Intensität zunimmt. Bei Gegenwart oxydirender Substanzen tritt schon in der Kälte eine Färbung auf. Zur Entfernung jener setzt man auf 5 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit 5 bis 6 Tropfen concentrirte Kupfersulfatlösung, 1 cc Schwefelsäure und zwei Stückchen metallisches Zink hinzu. Der sich entwickelnde Wasserstoff reducirt die oxydirenden Substanzen und nach Verlauf von 5 Minuten entnimmt man der reducirten Flüssigkeit zwei Tropfen zur weiteren Untersuchung. Verfasser hat nach diesem Verfahren Weinsäure in einer Flüssigkeit nachweisen können, die ausserdem Nitrit, Nitrat, Chromat

1) Journ. de Chim. et Pharm.; d. Schweiz. Wochenschr. 1895, 26, 241.

und Chlorat des Kaliums enthielt. Ist Zucker oder ein anderes Kohlenhydrat zugegen, so tritt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Schwärzung ein. In diesem Falle wird die Weinsäure zunächst als Bleitartrat isolirt. Das Blei wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wieder entfernt.

Ueber *einige Reactionen der Weinsäure und der Alkali-Tartrate* berichtete L. Magnier de la Source[1]). 1. Fügt man zu einer conc. Kaliumacetatlösung eine relativ geringe Menge Weinsäure, so erhält man erst nach langer Zeit eine geringe Fällung. Durch Hinzufügen eines Gemisches von Alkohol und Aether tritt der Niederschlag schneller auf, ein Ueberschuss von Essigsäure bewirkt seine Entstehung sofort. — 2. Wendet man an Stelle einer concentrirten eine verdünnte Kaliumacetatlösung an, so entsteht auf Zusatz von Weinsäure sofort ein Niederschlag von saurem Kaliumtartrat. — 3. Eine conc. Kaliumacetatlösung löst reichlich Kaliumbitartrat. Diese Lösung kann mit Alkohol stark verdünnt werden, ohne dass ein Niederschlag entstände; fügt man aber einen Ueberschuss von Essigsäure hinzu, so entsteht sogleich eine reichliche Fällung. — 4. Versetzt man ein neutrales Alkalitartrat mit Essigsäure und lässt es bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so wird es durch die Essigsäure theilweise zersetzt. Dieselbe partielle Zersetzung findet statt, wenn man unter denselben Bedingungen Kaliumbitartrat auf ein Alkaliacetat einwirken lässt. Das Gewicht der Essigsäure beträgt nach dem Eindampfen 30 bis 40 % der angewendeten Säure. Es bleibt also neutrales Tartrat übrig in Gegenwart des entstandenen Bitartrats. — 5. Versetzt man das Gemisch $C_2H_4O_2 + C_4H_4M_2O_6$ mit $^1/_2$ ($C_4H_6O_6$), so entweichen in trockener Luft $^{95}/_{100}$ der darin enthaltenen Essigsäure. Bei Anwendung der doppelten oder dreifachen Menge Weinsäure entweicht noch mehr Essigsäure. 6. Calciumsulfat im Ueberschuss zersetzt die Alkalitartrate nach folgender Formel: $CaSO_4 + C_4H_4M_2O_6 = C_4H_4CaO_6 + M_2SO_4$. — 7. Calciumsulfat im Ueberschuss zersetzt das Kaliumbitartrat in wässeriger oder wässerigalkoholischer Lösung theilweise. — 8. Calciumsulfat in Gegenwart einer Lösung Weinsäure in conc. Kaliumacetatlösung verhält sich wie unter 6 angegeben. — 9. Fügt man Calciumsulfat zu einer Lösung von Kaliumbitartrat in Kaliumacetat, so bildet sich nach Art von 8 Kaliumsulfat. — 10. Dampft man eine Kaliumsulfatlösung unter Gegenwart von Weinsäure ein, so entsteht ein dunkelrother Rückstand, welcher stark alkalisch ist, und nicht mehr die Gesammtmenge der Schwefelsäure enthält. Der Verlust beträgt in gewissen Gemischen mehr als 10 %. Lässt man die Lösung von Kaliumsulfat und Weinsäure freiwillig verdunsten, so erhält man einen Rückstand, welcher mit Alkohol-Aether aufgenommene Schwefelsäure abgiebt und dessen unlöslicher Theil geglüht stark alkalisch reagirt. — 11. Auch eine Lösung von Kaliumchlorid und Weinsäure verliert beim Eindampfen einen Theil ihrer

1) Comptes rendus CXXI N. 21.

Salzsäure, weniger eine Lösung von Natriumchlorid und Weinsäure.

*Tartarus depuratus.* Die meisten, dem Arzneibuche ganz entsprechenden Sorten Weinstein enthalten Spuren Salpetersäure, die sich durch Schwefelsäure und Diphenylaminlösung oder Ferrosulfat leicht nachweisen lassen [1]).

*Tartarus stibiatus.* Spuren Blei im Brechweinstein gehören zu den häufig vorkommenden Verunreinigungen. Der Nachweis gelingt leicht durch Zusatz von Schwefelwasserstoff zur alkalischen Lösung des Salzes [1]).

*Caesium bitartaricum*, $Cs_2C_4H_4O_6$ bildet farblose, prismatische, stark lichtbrechende Krystalle, löslich in Wasser [2]).

*Rubidium tartaricum* $RbC_4H_5O_6$. Durchsichtige, in Wasser leicht lösliche Krystalle [3]).

## g. Aether organischer Säuren (Fette).

*Crotonöl.* Nach vielerlei Untersuchungen hat man auf Grund derer von Buchheim, Kobert und Hirscheydt angenommen, dass die *blasenziehenden Eigenschaften* einer der Oelsäure nahestehenden Säure zukommen, der Crotonolsäure oder dem Crotonol. Weitere Versuche von W. R. Dunstan und L. E. Boole [4]) bezüglich der Constitution des Crotonols haben ergeben, dass ihm nicht durchweg die blasenziehenden Eigenschaften zukommen. Es wurde nämlich das crotonolsaure Bleisalz in alkoholischer Lösung einer fractionirten Fällung durch Wasser unterzogen, und es zeigte sich, dass das Crotonol eine Mischung von zumeist unwirksamen Oelsäuren ist, und dass die wirksame Fettsäure sich besonders in der letzten Fraction befindet; es wurden deshalb Versuche angestellt, dieses wirklich active Princip direct aus dem Crotonöl darzustellen. Beim Verseifen des in starkem Alkohol löslichen Crotonöls mit einem Gemenge von Bleioxyd und Wasser und fractionirte Fällung des entstandenen in Alkohol gelösten Bleisalzes mit Wasser, giebt die letzte, am meisten blasenziehende Fraction schliesslich eine harzige Substanz, welcher diese Eigenschaften im höchsten Maasse zukommen. Diese Substanz erhielt im Gegensatz zur sogenannten Crotonolsäure den Namen Crotonharz. Seiner Gegenwart verdankt das Crotonöl seine blasenziehenden Eigenschaften. Es kommt ihm die empirische Formel $C_{13}H_{18}O_4$ zu. Die Bemühungen, das Harz krystallinisch oder krystallinische Derivate davon darzustellen, waren vergeblich. Es ist hart, hellgelb, bröckelig, fast unlöslich in Wasser, Petroleum und Benzin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Erhitzt erweicht es und schmilzt bei 90 ° C. Es hat weder basische noch saure Eigenschaften, mit Bleioxyd und Wasser gekocht wird es nicht angegriffen, dagegen wird es durch Kochen mit Pottasche- oder

1) Pharm. Centralh. 1895, 167. 2) Ber. von E. Merck 1895, Jan. 3) Ebenda. 4) Pharm. Journ. 1895, 5.

Sodalösung zersetzt und seine blasenziehenden Eigenschaften zerstört. Die Zersetzungsproducte zeigen theils saure Eigenschaften, und einige davon sind Glieder der Essigsäure-Reihe. Die Constitution des Crotonharzes ist complicirt, und es scheint fast, dass die Molekular-Formel $(C_{13}H_{18}O_4)_2$ oder $C_{26}H_{36}O_8$ ist. Da übrigens bei der Behandlung mit Bleioxyd und Alkalien Glycerin sich nicht bildet, so ist ausgeschlossen, dass es ein Glycerid ist, und ebenso beweist das Ausbleiben einer Reaction mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin oder Natriumbisulfit, dass kein Keton oder Aldehyd vorliegt. Dagegen liegt die Vermuthung vor, dass man es mit einem Lacton oder einem Anhydrid von complicirter Constitution zu thun hat.

*Leberthran.* Parry und Sage[1]) berichten über zahlreiche von ihnen ausgeführte *Untersuchungen von Leberthran*, die, als Grenzzahlen für dieses in seinen Kennzeichen so schwankende Product äusserst werthvoll, hier auszugsweise wiedergegeben zu werden verdienen. Das Volumen-Gewicht wird als 0,9220 bis 0,931 angegeben; 10 von den Autoren untersuchte Proben schwankten zwischen 0,9227 bis 0,9291. Die zur Verseifung nöthige Menge von Aetzkali giebt Allen auf 18,5 bis 21,3 %, Kremel auf 17,1 bis 18,9 %, Thomson auf 18,51 bis 18,82 % an. Die oben genannten 10 Proben erforderten 17,9 bis 19,34 % Aetzkali. Die grösste Abweichung von den üblichen Angaben gab die Jodadditionszahl, weil, wie die Autoren meinen, nicht genügend Jod angewendet und der Reaction nicht genügend Zeit gegönnt worden war. Entgegen den Angaben von Kremel, der 123 bis 141 %, Dieterich, der 139,6 bis 152,6 % angiebt etc., forderten die 10 Oele 153,5 bis 168,4 %. Dass die Jodaddition der Fettsäuren mit der der entsprechenden Oele häufig gar nicht stimmte, dürfte seinen Grund darin haben, dass die Säuren während des Trocknens etc. irgend welche Zersetzung erleiden, die die Resultate völlig entwerthet. Der Gehalt an freier Säure kann allerdings wenig Anspruch auf die Bezeichnung „constante Eigenschaft" machen. Als Oelsäure berechnet schwankte der Gehalt von 6 Oelen zwischen 0,34 bis 0,60 %. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren (erhalten durch Verseifen der verschiedenen Thransorten und Zersetzen der Seifen) schien der Bestimmung werth. Er schwankte zwischen 21,5 und 25° C. Das Molekulargewicht der Fettsäuren, bestimmt durch den Gebrauch von Aetzkali, nöthig zur Bildung eines neutralen Salzes, schwankte zwischen 287,6 und 292,5.

*Mandelöl aus Pfirsichkernen.* Das Pfirsichkernöl, in den Preislisten unter der Bezeichnung „Ol. Amygdalarum dulcium Gallicum" aufgeführt, welches an Stelle von Mandelöl Verwendung findet, obwohl es die durch das Arzneibuch vorgeschriebene Elaïdinprobe nicht aushält, besitzt, wie schon manchem aufgefallen sein wird, einen gewissen benzoëartigen Geruch, der be-

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, 119.

sonders beim Erwärmen des Oeles schärfer hervortritt. Dieser Geruch ist durch die Gegenwart einer geringen Menge von Benzaldehyd verursacht. Dasselbe lässt sich aus dem Oele, durch Schütteln desselben mit Natriumbisulfitlösung und Zersetzen der entstandenen Doppelverbindung mit Alkalien leicht ausziehen. Die Menge von Benzaldehyd, welche A. Schneegans[1]) auf diese Weise aus einer grösseren Quantität Oel gewinnen konnte, ist jedoch so gering, dass ihr, abgesehen von dem dadurch verursachten Geruche des Oeles, keine weitere Bedeutung zukommt. Dieselbe wird wohl während des Auspressens der Kerne durch Zersetzen einer geringen Menge des vorhandenen Amygdalins gebildet.

Ueber den *Fettgehalt der Palmkerne* berichtet K. Noerdlinger[2]). Die Früchte der Oelpalme, Elais guinensis, liefern zwei verschiedene Fette, nämlich Palmöl, entsprechend dem Olivenöl, das Fett des Fruchtfleisches, und Palmkernöl, dem Olivenkernöl entsprechend das Fett der inneren Samenkerne. Beide sind in ihrer chemischen Beschaffenheit von einander verschieden. Das Palmöl enthält, zum Theil als freie Fettsäure, zum Theil als Glyceride, Palmitinsäure und Oelsäure neben geringen Mengen von Stearinsäure und Heptadecylsäure und ausserdem Linolsäure. Das Palmkernöl enthält dagegen die Glyceride der Capryl-, Capron-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Das rothgelbe Palmöl wird gewöhnlich im Productionsland durch Auspressen oder Auskochen des Fruchtfleisches, das Palmkernöl dagegen in Deutschland, England und Frankreich durch Auspressen oder Extrahiren der Palmkerne gewonnen, wobei als Nebenproducte Palmkernkuchen und Palmkernmehl erhalten werden, welche als Kraftfuttermittel geschätzt sind. Der durchschnittliche Fettgehalt der Palmkerne beträgt 47—51 %; die aus Kamerun zeigten einen Gehalt von 49 %. — Zur Zeit finden Palmöl und Palmkernöl hauptsächlich in der Seifenindustrie Verwendung. Nach Ansicht des Verfassers wird jedoch der Consum von Palmkernöl in nicht ferner Zeit eine bedeutende Zunahme erfahren, da dieses Oel zweifellos in ähnlicher Weise wie das Cocosöl als Speisefett, Salbengrundlage und zu anderen pharmaceutischen Zwecken Anwendung finden wird.

*Schwefelhaltiges Ricinusöl,* welches auf einem silbernen Löffel einen schwarzen Fleck hervorrief, sonst aber allen Anforderungen des D. A.-B. III. genügte, hat diese Verunreinigung jedenfalls durch eine Extraction der Samen mit Schwefelkohlenstoff erfahren[3]).

*Ricinusöl.* In seinen Studien über das Ricinusöl beschreibt Juillard[4]) auch das Verfahren, nach welchem es ihm gelungen ist, *Ricinusöl aus der Ricinusölsäure synthetisch darzustellen.* Um

1) Journ. d. Pharm. f. Elsass-Loth. 1895, 153. 2) Zeitsch. angew. Chem. 1895, 19. 3) durch Pharm. Centralh. 1895, 573.
4) Annales de la Société chim. de Paris; durch Schweiz. Wochenschr. für Chem. und Pharm. 1895, 221.

zum Ziele zu gelangen, ist die genaue Innehaltung des nachstehend beschriebenen Verfahrens erforderlich. In einem Glaskolben werden 200 g Ricinusölsäure und 42 g getrocknetes Glycerin auf 120° erwärmt. Der Kolben wird demnächst in ein Oelbad eingesenkt, dessen Temperatur vorher auf 230° gebracht war. Durch beständige Bewegung des Kolbens wird eine innige Mischung des Glycerins mit der Oelsäure herbeigeführt. Nach Verlauf von 6 Stunden entnimmt man den Kolben dem Oelbad, lässt ihn erkalten und wäscht das Reactionsproduct zunächst mit Wasser behufs Entfernung des Glycerins, darauf mit Ligroin. Das gewaschene Oel ist unlöslich in Sodalösung. Bei 100° getrocknet stellt es sich als eine bräunliche, durch Thierkohle theilweise entfärbbare, in Essigsäure, Methyl- und Aethylalkohol lösliche, in Petroleumäther wenig lösliche Flüssigkeit dar. Die Analyse ergiebt, dass das Oel aus einem Gemisch von 2 Molekülen Tri- und 1 Molekül Diglycerid besteht. Die aus dem Oel durch Verseifung erhaltene Fettsäure besitzt alle Eigenschaften der Ricinusölsäure.

Mit der Bezeichnung *Magnesiumricinoleat, Ricinusöl-Magnesiaseife,* belegen Stockmann und Dott[1]) ein Präparat, welches durch Verseifung von Ricinusöl mit Aetznatron in geringem Ueberschuss und Behandeln der Seife mit siedender Magnesiumsulfatlösung gewonnen wird. Die erhaltene Substanz wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gepulvert. Die Verfasser hatten erwartet, in diesem Körper die Eigenschaften des Ricinusöles und des Bittersalzes vereinigt zu finden, haben sich damit aber, wie die therapeutische Erprobung ergab, getäuscht. Bekanntlich wirkt nicht einmal die freie Ricinolsäure so zuverlässig wie Ricinusöl. Der Magnesiumricinoleatversuch hat somit zwar nicht zu einem neuen therapeutisch verwerthbaren Präparat geführt, aber einen Beitrag zur Kenntniss über die Wirkungsweise der Componenten des Ricinusöles geliefert.

Die *Technologie des Wollfettes* behandelte L. Medicus[2]) in einem Vortrage auf der VI. Wanderversammlung bayerischer Apotheker in Würzburg. Derselbe führte aus, dass das Wollfett unter verschiedenen Namen und zu den verschiedensten arzneilichen und kosmetischen Zwecken schon den Alten bekannt gewesen sei, und gab dann eine eingehende Darstellung der Abscheidung und Reinigung des Adeps Lanae und des Lanolins.

*Vergleichende Untersuchungen von Adeps Lanae N. W.-K. und von Lanolinum anhydricum Liebreich* hat H. Kupffender[3]) ausgeführt. Die eingehend beschriebene Analyse erstreckte sich auf Feststellung von Geruch, Consistenz, Farbe, Schmelzpunct, spezifischem Gewicht, Refractions- und Dispersionsvermögen, Wassergehalt, Aschengehalt, Wasseraufnahmefähigkeit, Löslichkeitsverhältnisse, Cholesterinreaction, Säurezahl, Verseifungszahl und Chlorgehalt. Verfasser schliesst aus seinen Untersuchungen,

1) Pharm. Journ. Transact.; durch Pharm. Ztg. 1896, 146.
2) Pharm. Ztg. 1895. 527. 3) ebenda 69.

dass beide Fette vorzügliche Salbengrundlagen und völlig gleichwerthig sind. Der Chlorgehalt betrug bei Adeps Lanae 0,00249, bei Lanolin. anhydric. 0,000773 %.

Die vielumstrittene Frage, ob *Lanolin oder Adeps lanae wirksamer sei,* erhielt einen werthvollen Beitrag aus der berufenen Feder P. G. Unna's [1]). Verf. begann seine Versuche mit dem Studium der wichtigen Vorfrage, ob Adeps lanae, als Vehikel stark wirkender Medikamente gebraucht, gegenüber dem Lanolin, in der Schnelligkeit der Wirkung irgendwelche Unterschiede aufwies. Es wurde bei den bezüglichen Versuchen die therapeutische Gleichwerthigkeit der beiden Substanzen in einwandfreier Weise festgestellt. Ferner stellte sich heraus, dass Adeps lanae sich als Kühlsalbengrundlage vollkommen bewährte und in Bezug auf Wasserannahme dem Lanolin überlegen zeigte. Einen guten Coldcream giebt die Formel: Adeps lanae 10,0, Olei amygdalarum 10,0, Aqua naphae 20,0. Die angebliche irritative Wirkung des Adeps lanae hat Unna nicht bemerkt.

Was Adeps lanae als Vehikel für stärker wirkende, wässerige und flüchtige Medikamente, speciell $H_2O_2$-Lösung, Essig, Ammoniak etc. betrifft, so zeigte sich das Präparat auch in dieser Beziehung dem Lanolin vollständig ebenbürtig, in mancher Beziehung sogar etwas überlegen. Geradezu überraschend zeigte sich die alle Fettkörper übertreffende Bindung stark flüchtiger, riechender Medikamente, z. B. des kaustischen Ammoniaks.

Was die gewünschten starken Wirkungen der inkorporierten Medikamente betrifft, so hält Unna die niedriger schmelzbaren, weicheren Cholesterinfette des Adeps lanae den bei höherer Temperatur schmelzenden des Lanolins etwas überlegen. Auch zur Bereitung von Pflastermullen zeigte sich Adeps lanae bezüglich der Klebekraft, Haltbarkeit und Vereinfachung der Präparate dem Lanolin vermöge seines niedrigen Schmelzpunctes überlegen. Weiter bewährte sich Adeps lanae für die Herstellung von Salbenstiften, die sich nach folgenden Formeln sehr leicht herstellen lassen: Chrysarobin-Salbenstift: Chrysarobini 30 — Cerae 30 — Adipis lanae 60. Salicyl-Salbenstift: Salicylsäure 20 — Wachs 25 — Adipis lanae 55. Chrysarobin-Salicyl-Salbenstift: Chrysarobin 10 — Salicylsäure 20 — Wachs 20 — Adipis lanae 50. Sublimat-Salbenstift: Sublimat 1 — Wachs 33 — Adipis lanae 66. Sublimat-Salicyl-Salbenstift: Sublimat 1 — Salicylsäure 20 — Wachs 24 — Adipis lanae 55. Eine Zinkschwefelpaste aus Adeps lanae hat sich nach folgender Vorschrift bewährt: Zinc. oxyd. — Sulf. praec. — Terr. silic. — Adipis lanae āā 50,0 — Ol. rapar. 100 — Aquae 200. — Angenommen, die im Adeps lanae enthaltenen Spuren von Chlor wären etwas grösser als im Lanolin, so fehle doch der Nachweis, dass dieselben aus freiem Chlor beständen. Die Jodstärkemethode gab in dieser Hinsicht ein negatives Resultat, freies Chlor, an dem den Dermatologen allein etwas gelegen

1) Monatsh. f. prakt. Derm. 1895, No. 1.

sein könne, existiert also im Adeps lanae nicht; die geringen Mengen von Chlorverbindungen können keinenfalls eine Reizung hervorbringen.

Gegen die Ausführungen von Unna richteten sich einige Auslassungen von P. Lohmann [1]) über den Chlorgehalt des Adeps Lanae, was O. Troplowitz [2]) zu einer Erwiderung zu Gunsten der Unna'schen Mittheilungen Anlass gab.

L. Spiegel [3]) berichtet über die *Litteratur des „Wollfettkrieges“* in zusammenhängender Weise und knüpft an den von ihm und anderen Chemikern im Adeps lanae aufgefundenen *Chlorgehalt* Betrachtungen, welchen gegenüber hervorgehoben werden muss, dass einwandsfrei bisher keineswegs nachgewiesen wurde, ob Chlorcholesterinester, wenn solche in Adeps lanae vorhanden sein sollten, Reizungen der Haut hervorzurufen im Stande sind.

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die *Constitution der verschiedenen Wollfettsorten des Handels* ist J. Lifschütz [4]) auf die Arbeit von W. Herbig und E. von Cochenhausen (Dingler's Polyt. Journ., Bd. 292, Heft 2—5), die denselben Gegenstand betreffen, aufmerksam geworden. Das Resultat dieser Arbeiten lässt sich dahin kurz zusammenfassen, dass durch Verseifung des Wollfettes unter ganz bestimmten Bedingungen Verseifungszahlen erhalten werden, die angeblich einen Schluss auf die im Wollfett enthaltenen Körpergruppen zulassen sollen. Lifschütz ist nun im Verlaufe seiner Untersuchungen auf verschiedene Fehlerquellen dieser Methoden gestossen, die so erheblich sind, dass ein genaues Resultat von diesen Analysen nicht erwartet werden kann. Aus den von ihm erhaltenen Zahlen und gegebenen Beweisführung geht hervor, dass die Behandlung des Wollfettes mit alkoholischem Kali in der Wärme sich zu analytischen Zwecken nicht eignet, da während der Behandlung nicht Verseifung von Alkalien, sondern vielmehr complicirte Reactionen auftreten, bei denen, wie es scheint, auch der Alkohol in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Behandlung des Wollfettes mit alkoholischem Kali in der Wärme entbehrt jeder Gesetzmässigkeit und kann demgemäss davon niemals irgend etwas Brauchbares für die Analyse und Werthbemessung des Wollfettes zu erwarten sein.

Die zum *Nachweis des Chlors im Wollfett* benutzten Methoden sind mehrfach Gegenstand scharfer Beurtheilung gewesen. Unter anderen ist auch ein bisher kaum der Kritik unterworfenes Verfahren benutzt worden, welches auf der Ueberführung der Chlorverbindungen des Fettes in Alkalichlorid durch Eintragen des Fettes in ein geschmolzenes Gemisch von gleichen Theilen Soda und Salpeter beruht. Nach diesem Verfahren hat z. B. Beckurts die Abwesenheit, Lohmann die Anwesenheit von Chlor in mehreren Zehnteln Procent im Adeps Lanae erwiesen. Bei Untersuchung

1) Pharm. Ztg. 1895, 121. 2) Apoth. Ztg. 1895, 198.
3) Therapeut. Monatshefte, Februar 1895. 4) Pharm. Ztg. 1895, 643. 694.

mehrerer Fette auf Gehalt an Chlor haben auch D. Holde und A. Ruhemann[1]) sich der Salpeterschmelze bedient. Hierbei fiel eine beträchtliche Fehlerquelle des Verfahrens auf, welche, wie sich gezeigt hat, vielfach noch unbekannt sein dürfte und daher im Nachfolgenden ausführlicher besprochen sein möge. Das Verfahren wurde anfänglich wie folgt, ausgeübt: Etwa 2 g Fett wurden in ein geschmolzenes Gemisch von 4 g Kalisalpeter und 4 g Soda tropfenweise eingetragen. Nach etwa ¹/₄ stündigem Schmelzen der Masse im Platin- oder Porzellantiegel wurde sie in heissem Wasser gelöst und dann mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss so lange gekocht, bis keine braunen Dämpfe mehr sichtbar waren. Die so erhaltene salpetersaure Lösung wurde in bekannter Weise mit Silbernitrat auf Chlor geprüft. Die benutzten Salzproben, Soda und Salpeter, waren vor den Schmelzversuchen in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat geprüft worden und hatten keine Reaction, bezw. höchstens sehr schwache opalisirende Trübungen von Chlorsilber ergeben. Sämmtliche untersuchten Fette gaben nun nach der Schmelze, wie oben beschrieben, mit Salpetersäure und Silbernitrat behandelt, wiederholt erhebliche, in Ammoniak lösliche, käsige Chlorsilberniederschläge. Dieser auffällige Befund gab Veranlassung, eine blinde Schmelze der benutzten Salze vorzunehmen. Beim ersten Versuch trat auf Zusatz von Silbernitrat zur gelösten Schmelze nur schwache Trübung, beim Stehen sehr geringer Chlorsilberniederschlag auf, bei Wiederholungsversuchen war aber regelmässig erheblicher käsiger Niederschlag von Chlorsilber zu beobachten. Soda allein geglüht gab keine Chlorreaction, Salpeter gab für sich ¹/₄ Stunde geglüht in einem Falle mässig starke Reaction, im anderen Falle erhebliche Reaction. Demnach war die Gegenwart von Chlorverbindungen (z. B. von überchlorsaurem oder chlorsaurem Kali), im Salpeter anzunehmen, welche erst durch Schmelzen in die gegen Silbernitrat reagierenden salzsauren Salze übergingen. Der negative Ausfall des einen blinden Versuches war durch zu kurzes oder vielleicht nicht intensiv genug gehaltenes Schmelzen herbeigeführt, wie sich bei entsprechenden Controlversuchen ergab. Von namhaften Fabriken als chlorfrei bezogener Salpeter, sowie Proben von Salpeter aus verschiedenen chemischen Laboratorien gaben nach dem Schmelzen mehr oder weniger starke Chlorreaction. Nunmehr stellten sich die Verfasser selbst aus kohlensaurem Kali und Salpetersäure völlig chlorfreien Salpeter her und führten mit diesem und Soda die Schmelzen mit den Fetten aus, nachdem durch eine blinde Schmelze die Abwesenheit irgend welcher Chlorverbindungen im Salpeter erhärtet worden war. Von sechs untersuchten Fetten, die mit handelsüblichem Salpeter geprüft, chlorhaltig erschienen, zeigte sich jetzt nur bei einem ein erheblicher Niederschlag von Chlorsilber, bei den anderen fünf höchstens

---

1) Mittheilungen aus den Kgl. Technischen Versuchsanstalten, 1895, Heft 4.

schwaches Opalisiren auf Zusatz von Silbernitrat zu der in Salpetersäure gelösten Schmelze; dieses Resultat wurde durch Glühen der Fette mit Natrium oder gebranntem chlorfreien Kalk und Zusatz von Silbernitrat zu den in Salpetersäure gelösten Glührückständen vollauf bestätigt. Schliesslich wurden je 1 und 1¾ g Adeps Lanae N. W. K. der Norddeutschen Wollkämmerei mit dem von ihnen hergestellten Salpeter in Gemisch mit Soda geschmolzen und dann zur salpetersauren Lösung der Schmelze einige Tropfen Silbernitrat hinzugefügt. In einer Zahl von Versuchen mit 1,5 bis 2,3 g Fett trat keine quantitativ zu verfolgende Reaction, sondern nur schwaches Opalisiren der Lösung ein. Nur ein einziges Mal konnte aus 2,2 g Fett ein 0,0019 g betragender Niederschlag gesammelt werden, so dass nach diesem Verfahren geprüft, im Einklang mit den Befunden von Beckurts, Benedikt etc., Adeps Lanae nicht als chlorhaltig bezw. höchstens als Spuren Chlor enthaltend angesehen werden kann. Nach vorstehenden Versuchen ist bei Chlorbestimmungen in organischen Substanzen mittels der Salpeterschmelze stets durch einen blinden Versuch die völlige Chlorfreiheit des Salpeters zu untersuchen und event. chemisch reiner Salpeter selbst zu bereiten.

Die *Lanolin-Processe* der Firma Benno Jaffé & Darmstaedter, Lanolinfabrik, gegen die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei zu Delmenhorst und deren Abnehmer von Adeps Lanae sind übrigens, wie die erstgenannte Fabrik mittheilt, gegen Ende des Berichtsjahres (1895) durch einen Vergleich beigelegt worden, inhalts dessen die erstere Firma der letzteren und ihren Abnehmern gegen eine im Vergleichswege festgesetzte Entschädigung das Recht zugestanden hat, Adeps Lanae mit oder ohne Zusatz von anderen Fetten oder sonstigen Stoffen mit Wasser zu verreiben [1]).

*Lanichol* nennt Hutchinson ein nach einem neuen Patente gereinigtes, neutrales und geruchloses Wollfett. Behufs Reinigung versetzt Hutchinson das rohe Wollfett mit einer Harzlösung von alkalischer Reaction, welcher so viel Kochsalz zugesetzt ist, dass sämmtliche Fettstoffe ungelöst bleiben. Nach längerem Kochen und darauf erfolgtem Absetzen lässt man das Wasser ab, und wäscht das von allen Verunreinigungen wie von seinem starken unangenehmen Geruch befreite Fett mehrere Male mit Salzwasser, zuletzt zur Entfernung der geringen anhaftenden Seifenmenge mit reinem Wasser aus [2]).

## i. Aminbasen.

*Lysidin.* Da das Lysidin sehr hygroskopisch ist, wurde dieser Stoff bisher in 50 %ig. wässeriger Lösung in den Handel gebracht. Aus demselben Grunde bringen die Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. jetzt auch ein *Lysidin-*

1) Pharm. Centralh. 1895, 720. 2) Pharm. Post 1895, 53.

*bitartrat* in den Verkehr, welches ein weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches, ganz luftbeständiges Pulver vorstellt. 10 g Lysidinbitartrat sind ungefähr = 7,2 g Lysidin 50 %ig. oder 3,6 g Lysidin 100 %ig.[1]).

*Propylaminum verum anhydricum* $CH_3—CH_2—CH_2 . NH_2$ ist eine primäre organische Base, welche eine bei 49 bis 50° C. siedende Flüssigkeit darstellt. Das Propylamin riecht stark ammoniakalisch, besitzt alkalische Reaction; in Wasser ist es leicht löslich[2]).

## k. Cyanverbindungen.

Die *Darstellung von Hydrargyrum oxycyanatum* beschrieb M. Klar[3]). Das in Frage kommende Salz von der Formel $HgOHg(CN)_2$ kann durch Kochen einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid mit überschüssigem Quecksilberoxyd, heisses Filtriren und Krystallisiren erhalten werden, auch durch Sättigen von Blausäure mit Quecksilberoxyd, Auswaschen mit kochendem Wasser und Auskrystallisiren des Filtrats. Ein Salz von der Formel $HgO . 3Hg(CN)_2$ wird erhalten, wenn man 5 Th. Hydrargyrum cyanatum mit 2 Th. Hydrarg. oxycyanatum in 42 Th. Wasser löst und krystallisiren lässt.

Für den raschen und sicheren *Nachweis kleiner Mengen Kaliumcyanats im Cyankalium*, der bisher nicht erbracht werden konnte, verwerthet E. A. Schneider[4]) die von Blomstrand gemachte Beobachtung, dass beim Mischen der Lösungen von cyansaurem Kalium mit essigsaurem Kobaltoxydul die Flüssigkeit intensiv blau gefärbt wird infolge Bildung des Kobaltsalzes der Cyansäure. Nach Schneider verschwindet die lasurblaue Färbung der Lösung bei Verdünnen mit Wasser gänzlich, während sie bei Alkoholzusatz scharf hervortritt. Da auch schon kleine Mengen Kaliumcyanid die Reaction auf Cyanat beeinträchtigen, so ist ersteres zunächst vollständig zu entfernen. Am besten leitet man durch die zu prüfende Flüssigkeit, welche möglichst concentrirt anzuwenden ist, einen raschen Kohlensäurestrom, bis das Cyanid zersetzt und alle Blausäure ausgetrieben ist, wobei Zahnkugelröhren gute Dienste leisten. Zur Zersetzung von 3 g Kaliumcyanid in 10 %iger Lösung sind beispielsweise 45 Minuten erforderlich. Hierauf fällt man das gebildete Kaliumcarbonat mit Alkohol aus, fügt einige Tropfen Essigsäure hinzu und prüft mit Kobaltacetat. Hat man grössere Mengen, etwa 20 g Kaliumcyanid, in Arbeit zu nehmen, so löst man in möglichst wenig Wasser, fällt mit Alkohol den grössten Theil des Cyanids, filtrirt, leitet durch das Filtrat behufs Zersetzung des noch vorhandenen Cyanids Kohlensäure, filtrirt vom Kaliumcarbonat und vertreibt aus dem Filtrat die Blausäure durch einen raschen Strom Kohlen-

1) Pharm. Centralh. 1895, 712. 2) Bericht von E. Merck, 1895, Jan. 3) Pharm. Ztg. 1895, 506. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, Heft 12.

säure. Auf Zusatz von mehr absolutem Alkohol fällt nochmals Kaliumcarbonat aus, und nun kann das Filtrat mit Kobaltacetat geprüft werden. Verfasser konnte mittels dieser Methoden noch 1—0,35 Th. Kaliumcyanat in 100 Th. Kaliumcyanid nachweisen.

Nach Utescher[1]) dürfte es einfacher sein, folgendermaassen zu verfahren: Man setzt der Lösung des Cyanids wenig Kaliumjodid, Stärkekleister und verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zu. Cyansäure macht, indem sie selbst zu Cyanwasserstoffsäure wird, aus Jodwasserstoffsäure sofort Jod frei; die Reactionsflüssigkeit würde also bei Gegenwart schon sehr geringer Mengen von Cyanat tief gebläut werden.

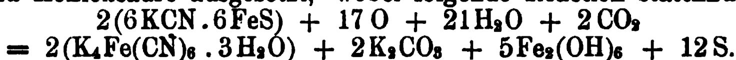
Eine neue Methode zur *Bestimmung der Blausäure und des Kirschlorbeerwassers* schlägt Denigès[2]) vor, da die gebräuchlichen bekannten Methoden mehr oder weniger Fehlerquellen bedingen. 100 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 10 cc Ammoniak versetzt und im Falle einer Trübung durch Bildung von Hydrobenzamid mit 5 cc Alkohol geklärt. Nach Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung oder eines Krystalls dieses Salzes, fügt man tropfenweise $^1/_{10}$ Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübung hinzu. Jeder Kubikcentimeter der Silberlösung entspricht 0,0054 Blausäure. Zur Bestimmung von Cyankalium wird 1 g in einem Liter Wasser gelöst, 100 cc der Lösung mit 10 cc Ammoniak versetzt und titrirt. Enthält das Cyankalium Sulfide, was nicht selten vorkommt, so löst man 1 g in 100 cc Wasser und 25 cc Ammoniak, fügt 10 cc einer 10 %ig. Zinksulfatlösung hinzu, füllt mit Wasser auf 500 cc auf, lässt das Schwefelzink absetzen und titrirt 100 cc der klaren Lösung ohne neuen Zusatz von Ammoniak.

*Verfahren zur Darstellung von Cyan- bezw. Ferrocyankalium aus Carbazolkalium oder -natrium.* D. R.-P. No. 81237 für d. Chem. Fabriksaktiengesellschaft in Hamburg. Carbazol oder dieses enthaltende Anthracenrückstände werden mit einer berechneten Menge Alkali erhitzt. Das so erhaltene rohe Carbazolalkali wird in Stücke geschlagen und ohne Weiteres in einem Schmelzapparat unter langsamer Steigerung der Temperatur bis zu heller Rothgluth erhitzt, wobei es unter Abscheidung von Kohle in Cyanalkali verwandelt wird, während geringe Mengen Carbazol, Ammoniak und brennbare Gase entweichen. Noch bessere Ausbeute erhält man, wenn der Schmelze gewisse Mengen eines Flussmittels, z. B. Pottasche, Soda u. s. w. zugesetzt werden. Die Umwandlung in Ferrocyanverbindungen bewirkt man in üblicher Weise durch Zusatz von Eisen.

*Verfahren zur Darstellung von Ferrocyankalium aus Rhodankalium unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel und Schwefelalkali, bezw. Alkalicarbonat.* D. R.-P. No. 82081 für Goerlich & Wichmann in Hamburg. Bei der bekannten Herstellung von

1) Apoth. Ztg. 1895, 568. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, T. XXIX, 10.

Ferrocyankalium durch Schmelzen von Rhodankalium mit Eisen können nach dem Auslaugen der Schmelze nennenswerthe Mengen freien Schwefels nicht gewonnen werden. Der verwitterte Rückstand ist vielmehr nahezu werthlos. Nach vorliegendem Patente wird desshalb die Schmelze zunächst der Einwirkung von Luft und Kohlensäure ausgesetzt, wobei folgende Reaction stattfindet:



$$2(6KCN.6FeS) + 17O + 21H_2O + 2CO_2$$
$$= 2(K_4Fe(CN)_6.3H_2O) + 2K_2CO_3 + 5Fe_2(OH)_6 + 12S.$$

Die Gewinnung von Alkalicarbonat an Stelle des Sulfides ist als ein weiterer Vortheil zu betrachten. Das Carbonat und der Schwefel werden aus der Schmelze nach bekannten Methoden extrahirt.

*Verfahren zur Darstellung von Ferricyankalium und Ferrocyankalium mittels Ammoniumpersulfats.* D. R.-P. No. 81927 für C. Beck in Stuttgart. Die an sich bekannte Ueberführung von Ferrocyankalium in Ferricyankalium durch Ammoniumpersulfat ergab bei der bisherigen Ausführung ein sehr unreines Product. Besser ist es, eine concentrirte wässerige Lösung von Ferrocyankalium mit einer ebensolchen Lösung von Ammoniumpersulfat zu behandeln. Beim Erkalten scheidet sich alsdann das sonst das Präparat verunreinigende Reductionsproduct in Form eines krystallinischen Niederschlages von Kalium-Ammoniumsulfat ab und kann vor der weiteren Behandlung der Lösungen entfernt werden.

*Verfahren zur Darstellung von Ferricyankalium* von Carl Beck in Stuttgart. D. R.-P. No. 83966. Eine erwärmte concentrirte wässerige Lösung von Ferrocyankalium wird mit Natriumpersulfat oder einer wässerigen Lösung desselben behandelt. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct in Form eines krystallinischen Niederschlages von Kaliumnatriumsulfat ab und in der Mutterlauge bleibt das gebildete Ferricyankalium.

## l. Kohlehydrate.

Ueber die *Kohlehydrate der Monokotyledonen,* insbesondere über *Irisin, Sinistrin und Triticin* berichtet H. Keller[1]). Sinistrin (Scillin) wurde von Riche und Remont aus der Meerzwiebel, Triticin von Müller und von Reidemeister aus der Queckenwurzel und Irisin von Wallach aus Iris Pseudacorus erhalten. Die eingehende vergleichende Untersuchung des Verfassers ergab, dass Irisin und Triticin, denen beiden die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt, identisch sind. Auch die Identität des Sinistrins mit diesen beiden ist im höchsten Grade wahrscheinlich. Bei der Hydrolyse von Irisin und Triticin wird Lävulose erhalten, und erscheint Irisin als eine vorzügliche Quelle für die Darstellung der Lävulose, da die Irisrhizome ganz frei von Schleim sind und das aus ihnen dargestellte Irisin schon ohne weiteres einen so hohen Grad von Reinheit zeigt, dass es direct zur Darstellung von Lävulose verwendet werden kann.

1) durch Apoth. Ztg. 1895, 280.

Die *Einwirkung von Oxalsäure auf Inulin*, das Stärkemehl der Compositen, studirte G. Düll[1]). Inulin wird unter dem Einflusse verdünnter Oxalsäure anscheinend glatt in Lävulose übergeführt, ohne Bildung von dextrinartigen Zwischenproducten. Als wahrscheinliche Molekularformel des Inulins ergab sich $(C_6H_{10}O_5)_{18} . H_2O$. Bei fortgesetzter Einwirkung von Oxalsäure unter erhöhtem Druck entsteht aus der Lävulose ein Furfurolderivat $C_6H_6O_3$, welches bei längerer Einwirkung Lävulinsäure liefert.

Untersuchungen, welche E. Fischer[2]) anstellte, haben ergeben, dass die *synthetische Isomaltose* von der Maltose und auch von allen anderen bis jetzt bekannten Disacchariden verschieden ist.

*Lichenin*, $C_{12}H_{20}O_{10}$, die im isländischen Moose (Cetraria islandica) enthaltene Stärke, stellt ein gelblich weisses Pulver dar, das in Wasser aufquillt und sich nach 6—8 stündigem Digeriren in heissem Wasser vollständig auflöst. Diese Lösung ist durch Alkohol fällbar und färbt sich auf Zusatz von Jod nicht blau[3]).

*Secalose* nennen Schulze und Frankfurt[4]) ein Kohlehydrat, welches sie aus grünen Roggenpflanzen erhielten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und wird durch Alkohol aus der concentrirten Lösung gefällt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet es ein schneeweisses Pulver, welches an feuchter Luft rasch Wasser anzieht. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ am besten stimmen. Bei der Inversion wurde es in Lävulose übergeführt und geht die Inversion durch verdünnte Schwefelsäure leicht von statten.

Ueber *Volemit* s. S. 87.

Bezüglich der *blauen Jodstärke* wies F. W. Küster[5]) vor kurzem nach, dass in der Jodstärke das titrirbare Jod in keinem constanten Verhältnisse zu der Stärke steht, sondern dass sich der Jodgehalt der blauen Substanz ganz stetig mit der Concentration des Jods in der zur Darstellung benutzten Jodlösung ändert. Hieraus folgert K., dass die Jodstärke nicht als chemische Verbindung zu betrachten ist. Sie ist aber auch kein Gemenge verschiedener Verbindungen, sondern eine Lösung von Jodjodkalium in Stärke.

*Lignosulfit* wird augenblicklich zu Heilzwecken bei Krankheiten der Athmungsorgane und bei Lungentuberkulose empfohlen und zwar in Form von Inhalationen. Lignosulfit ist eine Flüssigkeit, welche bei der Behandlung der Cellulose mit schwefliger Säure bezw. schwefligsauren Salzen als Nebenproduct gewonnen wird, und welches neben schwefliger Säure noch Harze, Balsame und ätherische Oele aus den Nadelhölzern enthält. Die schweflige Säure ist in dem Präparat in Form verschiedener organischer

1) Chemiker-Ztg. 1895, 19, 216. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, No. 18. 3) Ber. von E. Merck, Jan. 1895. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 3524. 5) ebenda 1895, 783.

Verbindungen enthalten und soll die Wirksamkeit desselben bedingen. Sedlitzky in Salzburg hat, wie wir schon an der erwähnten Stelle mittheilten, zum Inhaliren von Lignosulfit einen einfachen Apparat construirt. In concentrirter Form wird das Präparat neuerdings als Dr. F. Hartmann's Lignosulfit in den Handel gebracht [1]).

## II. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

### 1. *Benzolderivate.*

#### a. Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Ueber die *chemische Synthese und ihre Bedeutung für die praktischen Wissenschaften, insbesondere für die Pharmacie;* Vortrag von E. Ostermayer [2]).

Die *Bestimmung des Thiophens in den Benzolen des Handels* geschieht nach Denigès [3]) mittels einer Mercurisulfatlösung, die man sich nach folgender Vorschrift bereitet: Quecksilberoxyd 50 g, reine Schwefelsäure 200 cc, destillirtes Wasser 1000 cc, durch Erwärmen gelöst. 1 cc Thiophen giebt dann mit 200 cc des Reagens nach dem Erwärmen einen schweren weissen Niederschlag, der ein basisches Quecksilberthiophensulfat darstellt. Dieser Körper ist sehr beständig, unlöslich in Wasser und anderen Lösungsmitteln; überschüssige Schwefelsäure löst ihn, wobei sich die Lösung später trübt und roth wird. Setzt man jetzt einige Tropfen von Isatin in Schwefelsäure hinzu, so bemerkt man nichts; beim Erwärmen auf 55° aber tritt die blaue Indopheninreaction ein, um bei 70° sehr intensiv zu werden. Ersetzt man Isatin durch Alloxan oder Alloxanthin, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erwärmen auf 60° blauschwarz. Das basische Quecksilberthiophensulfat löst sich in überschüssiger Salzsäure unter Abscheidung von Thiophen, welches man durch Destillation sammeln kann.

Die *Unterscheidung von Benzol und Benzin* hat, da beide Bezeichnungen oftmals verwechselt, hin und wieder aber die Stoffe auch gemischt verwendet werden (Gummifabrication), gewiss practischen Werth. Nach Nat. Drugg. verfährt man auf folgende Weise: In einen mit Glasstöpsel versehenen graduirten Cylinder füllt man 5—7 cc der zu prüfenden Flüssigkeit und mischt das doppelte Volumen Schwefelsäure durch kräftiges Schütteln hinzu. Nach längerem Absetzen und Abkühlen der Flüssigkeit liest man das Volumen des unverändert gebliebenen Petroleumbenzins ab. Das Steinkohlenbenzin (Benzol) hat sich mit der Schwefelsäure in Form einer Sulfosäure gemischt. Man

1) durch Pharm. Ztg. 1895, 546. 2) Pharm. Ztg. 1895, Nr. 23 u. 24. 3) Répert. de Pharm. 1895, 157.

wiederholt das Durchschütteln und Abkühlen so oft, bis die Benzinschicht ein constantes Volumen zeigt. Dieses Verfahren soll noch 2 % des einen oder des anderen Stoffes erkennen lassen, ist aber nur bei Kohlenwasserstoffen anzuwenden, welche unter 180° C. sieden.

Die *Chlorkalkreaction des Anilins* sollte auf Schwefelverbindungen zurückzuführen sein. Hantzsch und Freese [1]) haben jedoch gefunden, dass auch reinstes Anilin aus reinem Azobenzol und aus reiner Benzoësäure die Farbenreaction mit Chlorkalk giebt. Dieselbe behält also ihren charakteristischen Wert. — Die Chlorkalkreaction des Anilins wird auch von R. Nietzki [1]) als zuverlässig bestätigt. Man muss nur nicht mit ein paar Tropfen Chlorkalklösung operiren, sondern Chlorkalk bis zum Ueberschuss zusetzen. Die Violettfärbung wird dann stets mit grosser Intensität erhalten.

*Anilinum sulfuricum*, $C_6H_7N.H_2SO_4$ ist ein amorphes, weisses Pulver, löslich in Alkohol, schwieriger löslich in Wasser. M. Fay (Deutsche Medicin.-Ztg. 1894, 744) hält das Anilinsulfat bei innerlicher Einführung für ein Krebsmittel ersten Ranges; allerdings erheischt die Anwendung des Mittels grosse Vorsicht. Als Tagesdosis kann man mit 0,1 g beginnen und allmählich bis zu 0,8 g pro die steigen. Die Resorption des Mittels dauert gewöhnlich 2 Stunden. Nach dieser Zeit färben sich, jedoch meist nur nach höheren Gaben, Lippen und Nägel blau [2]).

Morton [3]) erzielte bei *äusserlicher Anwendung von Acetanilid* in Pulverform oder Mischung mit Vaselin rasches Zuheilen von Wunden und Unterdrückung der Eiterbildung. Verdünnt man eine gesättigte alkoholische Lösung von Antifebrin mit Wasser, so fällt das Antifebrin in Form feiner Kryställchen aus, welche in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Diese Mischung lässt sich zu Einspritzungen bei Abscessen oder Carbunkeln, bei Gonorrhöe etc. benutzen. Auch als Antifebringaze lässt sich das Mittel mit Vortheil als Ersatz der Jodoformgaze verwenden. Das Antifebrin wirkt als Antisepticum; im Allgemeinen bewirkt es raschere Heilung als Jodoform.

*Unterscheidungsmerkmal von Antifebrin, Phenacetin und Antipyrin.* Beim Erhitzen mit Zinkchlorid im Probirglas giebt:

Antifebrin . aromatisch riechende Dämpfe,
Phenacetin . stechenden Geruch (Essigsäure),
Antipyrin . dem Schwefelkohlenstoff ähnlichen Geruch [4]).

Die *Wirkung des Chlorzinks auf Antifebrin, Phenacetin, Antipyrin* u. a. m. hat Strobel [5]) studirt. Beim Zusammenschmelzen und gelinden Erwärmen des $ZnCl_2$ mit verschiedenen Körpern kam er zu folgenden Resultaten: Antifebrin entwickelt Essigsäuredämpfe und einen beim Erkalten besonders bemerkbaren

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 2966. 2) Ber. von E. Merck, 1895, Jan. 3) Polyclinic, Febr. 1895 durch Pharm. Centralh. 1895, 466
4) Répert. de Pharm. 1895, 407. 5) Pharm. Wochenschr. 1895, 36.

aromatischen Geruch. Holzfaser wird durch die Dämpfe gelb gefärbt. — Phenacetin entwickelt ebenfalls Essigsäure, aber ohne jeden aromatischen Geruch; Holzfaser färbt sich gelb, die Schmelze ist rothgelb. — Antipyrin entwickelt Dämpfe, deren Geruch an Methylamin, Amine der aromatischen Reihe oder an Kakodyl erinnert. Holzfaser färbt sich kirschroth; die Schmelze ist rothgelb mit grünlicher Fluorescenz. — Salipyrin zersetzt sich in Carbolsäure und Antipyrin. Holzfaser färbt sich erst nach längerem Erhitzen roth. — Migränin verhält sich ganz wie Antipyrin. — Antinervin entwickelt weisse Dämpfe ($NH_4Br$?). Beim Erkalten tritt der bei Antifebrin erwähnte aromatische Geruch auf. Holzfaser färbt sich gelb. — Salol zersetzt sich in Phenol und eine salicylsaure Verbindung. Holzfaser färbt sich in den Dämpfen grün. — Sulfonal sublimirt z. Th. beim Erhitzen mit Chlorzink und entwickelt starken Merkaptangeruch. — Saccharin zeigt unter den gleichen Bedingungen keine sichtbaren Veränderungen. — Vanillin verkohlt beim Zusammenschmelzen mit Chlorzink sofort.

Die *Darstellung von Diacetanilid* durch Erhitzen von Phenylsenföl und Essigsäure ist bekannt. Man erhält auch das Diacetanilid $C_6H_5N(C_2H_3O)_2$ durch Erhitzen von Monoacetanilid (Antifebrin) mit Eisessig auf 200—250°. Das Reactionsproduct wird mit Petroläther behandelt, welcher das unveränderte Antifebrin ungelöst lässt; beim Erkalten der Petrolätherlösung scheidet sich das Diacetanilid in krystallinischen Blättchen aus; das Diacetanilid zeigt dieselben Wirkungen wie das Antifebrin, nur in stärkerem Maasse[1]).

*Darstellung von ω-Sulfosäuren des Acetanilids und seiner Substitutionsproducte.* D. R.-P. 79174 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Behufs Ueberführung des Acetanilids und dessen Substitutionsproducten in eine leicht lösliche Form werden die ω-Halogensubstitutionsproducte dieser mit einem schwefligsauren Salz in wässriger Lösung zum Kochen erhitzt, wodurch die löslichen Salze der ω-Sulfosäuren des Acetanilids und dessen Substitutionsproducte erhalten werden. Das Natriumsalz der ω-Acetanilidsulfosäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 284°. Das Natriumsalz der ω-Phenacetinsulfosäure krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunct 290°.

*Künstlicher Moschus* wird nach einem neuen englischen Patent aus Isobutyltolylketon dargestellt. Dasselbe erhält man durch Destillation von valeriansaurem und toluylsaurem Calcium unter vermindertem Drucke, Rectification des Productes und Sammeln der zwischen 235—245° übergehenden Antheile. Durch Behandeln dieses Ketons mit Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht ein Trinitroderivat, welches Moschusgeruch besitzt[2]).

---

1) Giorn. di farm. e di chim. 1895, 504. 2) Rundschau 1895, 521.

## b. Phenole und zugehörige Verbindungen.

Zur *Gewinnung reiner Phenole aus Gemengen* werden nach einem L. Lederer [1]) patentirten Verfahren die rohen Kresole, Thymol, Carvakrol, Eugenol, Guajakol, Kreosol etc. bei Gegenwart von Natronlauge mit Chloressigsäure in der Wärme behandelt. Die entstandenen Phenoxacetsäuren werden als solche oder in Form ihrer Natronsalze durch fractionirte Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln sowie durch fractionirte Krystallisation getrennt und aus den so gewonnenen reinen Phenoxacetsäuren die betreffenden Phenole durch Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure abgespalten. Als Beispiel soll Rohkresol dienen: 10 Th. Rohkresol werden mit 9 Th. Chloressigsäure und 33 Th. Natronlauge (25 %) 12 Stunden lang auf 100—120° erhitzt. Der nach dem Erkalten erhaltene Krystallbrei wird abgepresst, wobei man das o-kresoxacetsaure Natrium gewinnt, verunreinigt mit unveränderten Kresolantheilen, welche mittels Aether ausgeschüttelt werden. Der Presskuchen wird mit warmem Wasser behandelt, wobei m-kresoxacetsaures Natrium in Lösung geht, während die p-Verbindung zurückbleibt und aus Wasser umkrystallisirt wird. Die gesammte Reactionsmasse kann jedoch auch in folgender Weise verarbeitet werden. Die unveränderten Kresole werden mittels Aether ausgeschüttelt oder durch Abblasen mit Wasserdampf entfernt und die so gereinigte Reactionsmasse mit Salzsäure zerlegt. Die rohen Kresoxacetsäuren werden nun mit wenig warmem Benzol behandelt, wodurch die m-Säure in Lösung geht; kochendes Benzol (die vierfache Menge der festen Substanz) löst die p-Säure; o-Kresoxacetsäure bleibt als schwer löslich zurück. 1 Th. der so isolirten Kresoxacetsäuren wird mit 5 Th. Salzsäure 2 Stunden lang auf 200—210° erhitzt; das abgespaltene Kresol wird im Wasserdampfstrom destillirt. In gleicher Weise werden Gemenge anderer Phenole, wie Kreosot, Nelkenöl etc. zerlegt.

Ueber einige *Thioderivate der Phenole* berichtete A. Voswinkel [2]). Er hat die verschiedensten Thioverbindungen dargestellt und gefunden, dass das Thionylchlorid ebenso leicht auf Phenole einwirkt wie auf aliphatische Alkohole. Die Darstellung erfolgt im Allgemeinen in der Weise, dass man 1 Mol. Thionylchlorid auf 2 Mol. Phenol in ätherischer Lösung, wenn nöthig warm, einwirken lässt. Die festen Reactionsproducte werden aus Alkohol umkrystallisirt. 1. Das Thiophenol bildet schuppenförmige farblose Krystalle, welche bei 148° schmelzen (nach Tassinari 150°); 2. das Thio-$\beta$-Naphthol bildet kleine farblose Krystalle, welche bei 216° schmelzen (nach Tassinari 215—216°); 3. das Thio-$\alpha$-Naphthol bildet eine gelbe, amorphe Masse; 4. das Thio-o-Kresol, flüssig, selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar;

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 114.

2) Pharm. Ztg. 1895, 241.

5. das Thio-p-Kresol, Eigenschaften, wie vorstehend; 6. der Thiosalicylsäuremethylester, flüssig, Schmelzp. im Vacuum 142°; 7. das Thioguajakol, flüssig, nicht unzersetzt destillirbar; 8. das Thioeugenol, zähflüssig, sonst wie vorstehend; 9. das Thioresorcin, gelbe, harte, amorphe Masse, Schmelzp. 120°; 10. das Thiothymol, farblose, derbe Krystalle, Schmelzp. 146°; 11. das Thiomenthol, farblose Nadeln, Schmelzpunct 52°.

Die *Frage, ob die Veränderung, welche Phenol durch die Einwirkung des Lichtes erleidet, auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen sei,* ist nach Ansicht von A. Bach[1]) mit Nein zu beantworten. Verf. weist nach, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit sich das Phenol in einer von Luft befreiten Kohlensäureatmosphäre weit schneller bräunt, als in einer Atmosphäre von kohlensäurefreier Luft.

Ueber die *Verwendung von Aluminiumgefässen zur Aufbewahrung von Carbolsäure* hat Balland[2]) Untersuchungen angestellt. Dieselben ergaben, dass Carbolsäure in krystallisirtem Zustande, sowie in alkoholischer Lösung keine bemerkenswerthe Einwirkung auf Aluminium ausübt, so dass der Verwendung von Gefässen aus diesem Metalle an Stelle der dem Zerspringen sehr ausgesetzten Glasbehälter nichts im Wege steht. Bei den Untersuchungen war das Metall während des Tages der auf 20—25° über dem Schmelzpuncte erhitzten Säure ausgesetzt, nachts über blieb es mit derselben bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung. Nach einer Woche wurde das Aluminium gewogen, es hatte nicht ein halbes mg an Gewicht verloren.

Diese Angaben sind von Zmerzlikar[3]) gründlich widerlegt worden. Nach dessen Angabe wird Aluminium vom Phenol unter lebhafter, selbst stürmischer Reaction und Wasserstoffentwickelung aufgelöst.

Hankó[4]) empfiehlt die Verwendung von *Zinngefässen* zur Aufbewahrung der Carbolsäure, da dieselben billiger und widerstandsfähiger sind. Die Säure erleidet in ihnen weder in Bezug auf ihre physikalischen noch auf die chemischen Eigenschaften irgend welche Veränderung. Die Aufbewahrung in Zinngefässen soll auch das Rothwerden der Carbolsäure verhindern. Letzteres ist nach Hankó eine Folge der Oxydation, welche um so schneller vor sich geht, je mehr die Säure dem Ammoniak der Luft, directen Sonnenstrahlen, Staub u. s. w. ausgesetzt ist. Um das Rothwerden zu verhindern bezw. zu verzögern, setzt Verfasser der geschmolzenen Säure gepulvertes Zinnchlorür hinzu. Die so behandelte Säure soll sich in dunklen Gläsern lange Zeit weiss erhalten.

Die *Entfärbung von Carbolsäure,* welche schon braunroth geworden war und sich in Blechgefässen befand, bewirkte Gurski[5])

1) Monit. scient. Ser. 4. T. 8. 508. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, I, 309. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 468.
4) Chem.-Ztg. 1895, Nr. 49. 5) ebenda Rep. 32.

auf folgende Weise: Das Gefäss wurde einer Temperatur von ca. 25° einige Zeit lang ausgesetzt, wodurch der Inhalt theilweise schmolz. In diesem halbgeschmolzenen Zustande wurde das Phenol auf Glastrichter gebracht und 1—1½ Woche lang in einem gleichwarmen Raume abtropfen gelassen. Der Rückstand zeigte rein weisse Krystalle, welche sich einige Monate lang vor Licht und Luft geschützt unverändert aufbewahren liessen. Aus der braunen Mutterlauge konnten durch fractionirte Krystallisation nochmals weisse Krystalle erhalten werden, so dass schliesslich ¾ der in Arbeit genommenen Carbolsäure wieder vollkommen rein erhalten wurden.

*Verflüssigte Carbolsäure.* Flüssige Carbolsäure mit 10 % Wassergehalt soll nach Angaben von Giot[1]) überhaupt nicht mehr auskrystallisiren; nach Untersuchungen von van Ledden-Hulsebosch[2]) sind diese Angaben aber nicht richtig und fügen wir zur Orientirung eine Tabelle bei, welche angiebt, bei welcher Temperatur die Carbolsäuren von verschiedenem Wassergehalt krystallisiren. Eine Mischung von

| Carbolsäure Theile | | Wasser Theile | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | und | 20 | krystallisirt | bei | 2,2° C. |
| 100 | „ | 15 | „ | „ | 4,5° „ |
| 100 | „ | 14 | „ | „ | 6,0° „ |
| 100 | „ | 13 | „ | „ | 7,5° „ |
| 100 | „ | 12 | „ | „ | 9,0° „ |
| 100 | „ | 11 | „ | „ | 10,2° „ |
| 100 | „ | 10 | „ | „ | 11,6° „ |

Dem Uebelstande, dass das *Acidum carbolicum liquefactum* einen grossen Theil des Jahres nicht liquefactum ist, könnte man nach E.[3]) leicht abhelfen, wenn man dem Phenol statt 10 % Wasser 10 oder besser 15 % Alcohol. absolut. zusetzte, wodurch der Erstarrungspunct der Mischung viel tiefer gestellt werden würde. Es ist nicht abzusehen, dass die Wirkung des Phenols durch diese 15 % Alkohol in irgend einer Weise beeinflusst werden könnte (? durch Alkohol wird die Aetzwirkung der Carbolsäure aufgehoben! Red.); in der Verdünnung, in welcher Phenol verwendet wird, würden sie geradezu verschwinden, ausserdem würde dadurch noch der Vortheil erreicht werden, dass diese Mischung mit Ol. Olivar. zu Ol. carbol. keine Trübung verursacht.

***An Stelle der bei uns gebräuchlichen 90 %igen flüssigen Carbolsäure,*** welche, sobald sie mit den Innentheilen des Mundes, der Speiseröhre usw. in Berührung kommt, schon durch ihre stark ätzenden Eigenschaften gefährlich wirkt, wird in Western Druggist[4]) eine 33⅓ %*ige Lösung von krystallisirter Carbolsäure in reinem Glycerin* empfohlen. Man schmilzt die Säure einfach und fügt sie der nöthigen Menge Glycerin hinzu. Nach tüchtigem Um-

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1895, 169, 215. 2) Pharm. Centralh. 1895, 483. 3) Pharm. Ztg. 1895, 190. 4) Pharm. Ztg. 1895, 467.

schütteln erhält man eine vollständig klare Lösung, welche weniger ätzend und demzufolge auch weniger giftig wirkt und ebenso bequem zu handhaben ist, wie unser Acidum carbolic. liquefactum. In verschiedenen Bezirken der Union hat man sich dahin geeinigt, diese 33¹/₃ %ige Carbolsäure mit gleichlautender Signatur an Stelle der bisher üblichen mit Wasser verflüssigten Säure abzugeben. Die Signatur lautet:

| |
|---|
| *Vorsicht!* |
| **Flüssige Carbolsäure 33 %**<br>Acidum carbolicum 33. |
| Gegengifte: Mehl und Wasser, Sahne oder Milch, Butter, Fett, Seife. |
| Zu Waschungen und Ausspritzungen 1 Theelöffel voll auf 1 Liter Wasser.<br>Zur Desinfection von Krankenzimmern und Klosets 3 Theelöffel auf 1 Liter Wasser.<br>Zur Darstellung einer 1prozentigen Lösung 1 grosser Esslöffel voll auf 1 Liter Wasser. |

Da nach Versuchen von Marfori sich nur die Hälfte des Phenols mit Schwefelsäure zu ungiftiger Phenolschwefelsäure verbindet, so ist zu beachten, dass die *Verabreichung von schwefelsauren Salzen bei Carbolsäurevergiftungen* nur einen relativen Nutzen hat [1]).

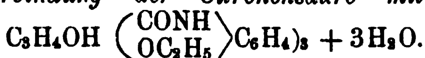
Es ist in der Commission des Deutschen Apothekervereins [2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches in Vorschlag gebracht worden, *Calcium saccharatum (Zuckerkalk),* das als *Gegenmittel bei Carbolsäurevergiftungen* verwendet wird, in das Arzneibuch aufzunehmen. Ein allgemeines Bedürfniss hierzu scheint nicht angenommen zu werden, da der Vorschlag nur von wenigen Mitgliedern befürwortet worden ist. Bei der grossen Häufigkeit der Karbolsäurevergiftungen in den letzten Jahren erscheint die Aufnahme eines derartigen Gegenmittels in das Arzneibuch sehr angezeigt. (Eine Vorschrift zu Zuckerkalklösung ist im Jahresber. 1893, 375 gegeben).

Ueber einige *neue Phenetidinderivate* berichtet L. Wenghöffer [3]). Das Benzyl-p-phenetidin entsteht glatt durch Erwärmen von Benzylchlorid mit 2 Mol. p-Phenetidin, wobei sich das Benzylderivat neben salzsaurem p-Phenetidin bildet. Ersteres wird durch Aether ausgezogen und später aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet bei 45—46° schmelzende Blättchen und soll bedeutend temperaturherabsetzend wirken. — Mit Oxalsäure condensirt sich das p-Phenetidin unter Bildung von Aethoxyphenyloxamid, welches feine, bei 263° schmelzende Nädel-

1) Durch Pharm. Centralh. 1895, 617. 2) Apoth.-Ztg. 1895. 545.
3) Chem. Ztg. 1895, 1753.

chen bildet. Durch heisse Alkalilösung wird es in p-Phenetidin und Alkalioxalat gespalten. — Auch mit Mandelsäure condensirt sich das p-Phenetidin beim Erhitzen unter Bildung von Amygdalyl-p-Phenetidin. — Nach den bisherigen Erfahrungen wird durch Einführung von Säureradicalen der aromatischen Reihe in die Amidogruppe des p-Phenetidins die antifebrile Wirkung desselben aufgehoben. So erweisen sich beispielsweise das Benzoylphenetidin, das Salicylphenetidin und das Anisylphenetidin als unwirksam. Das Amygdalyl-p-Phenetidin hat dagegen antipyretische Wirkung, wenn auch schwächer als Phenacetin. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen. Durch Behandeln mit Acetylchlorid lässt es sich leicht in das Acetylderivat überführen, welches ebenfalls antipyretische und antiseptische Wirkung zeigt.

*Citrophen* ist eine von J. Roos dargestellte (zum Patent angemeldete) *Verbindung der Citronensäure mit p-Phenetidin.*



$$C_3H_4OH\left(\begin{matrix}CONH\\OC_2H_5\end{matrix}\right\rangle C_6H_4)_3 + 3H_2O.$$

Citrophen.

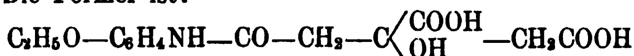
Das Citrophen bildet ein weisses, sauer schmeckendes Pulver (oder dieselben Eigenschaften besitzende Krystalle), das noch lange nach dem Gebrauch den angenehm erfrischenden Geschmack der Citronensäure zurücklässt. Es ist in Folge dessen gut zu nehmen. Der Schmelzpunct des Citrophens liegt bei 181°; es ist in ungefähr 40 Th. kalten, 50 Th. siedenden Wassers leicht löslich, es kann also in Lösung genommen oder auch unter die Haut gespritzt werden, ein Vorzug des Citrophens vor dem Phenacetin, das erst in 1400 Th. Wasser und dem Lactophenin, das in 340 Th. Wasser löslich ist. Durch Säuren und Basen wird das Citrophen wieder in seine Bestandtheile gespalten. — Das Citrophen ist nach Thierversuchen, welche Benario[1]) anstellte, völlig ungiftig; er selbst hat 2 g ohne Beschwerden und Folgen vertragen. Die Wirkung des Citrophens ist eine antipyretische und antineuralgische, dabei durch die Anwesenheit der Citronensäure erfrischende. In Gaben von 0,5 bis 1 g hat Benario das Citrophen in 7 Typhusfällen angewendet und dabei im Verlauf von 2 Stunden einen Abfall der Temperatur um 2 bis 3° beobachtet. Wurde das Mittel Abends gegeben, so gaben die Patienten an, dass sie gut geschlafen haben; es kommt also dem Citrophen (wie auch dem Phenacetin) eine sedative Wirkung zu. Sehr gute Dienste leistete das Mittel in Gaben von 0,5 g bei Migräne und Neuralgien. Das Citrophen wird in Tagesgaben bis zu 6 g und noch mehr anstandslos verabreicht. Hergestellt wird das neue Mittel von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.

Die Priorität der Erfindung des *Citrophens* wird von R. Seifert[2]) Benario streitig gemacht. Ersterer weist darauf hin, dass Versuche mit den verschiedenen Citraten des Phenetidins

1) Deutsch. med. Wochenschr. 1895, 423. 2) Deutsch. med. Wochenschr. 1895, No. 32.

schon seit längerer Zeit in Warschauer Hospitälern gemacht worden sind. Treupel[1]) kann die allgemeine Unschädlichkeit des Citrophens nicht zugeben und muss dringend rathen, falls man das Präparat überhaupt am Menschen anwenden will, sehr vorsichtig und mit nur sehr geringen Einzel- und Tagesgaben vorzugehen.

Es wird behauptet, dass die an dem Citrophen gerühmte leichte Löslichkeit in Wasser (1 : 40) nicht der Verbindung von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. p-Phenetidin zukomme, sondern der Monophenetidincitronensäure, die man als *Apolysin* bezeichnet hat. Mit diesem Namen ist das säuerlich schmeckende, gelblich weisse, krystallinische Pulver belegt worden; dasselbe löst sich in kaltem Wasser 1:50, in heissem Wasser 1:25, leicht in Alkohol, Glycerin, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure; es schmilzt bei 70°. Die Formel ist:



$$C_2H_5O{-}C_6H_4NH{-}CO{-}CH_2{-}C\langle^{COOH}_{OH}{-}CH_2COOH$$

Nach Versuchen von Nencki und Jaworski besitzt das Apolysin antipyretische und analgetische Eigenschaften; es ist nicht giftig. Die gewönliche Dosis beträgt 0,5 g bis 1,0 g[2]).

*Phenacetin.* Ueber die Ergebnisse einer über ganz Nordamerika ausgebreiteten Sammeluntersuchung von Phenacetin berichtete Schweitzer[3]). Derselbe hatte sich von Zeit zu Zeit aus den verschiedensten Apotheken und Drogenhandlungen Phenacetinproben kommen lassen, um diese auf ihre Reinheit zu untersuchen. Von 2828 solcher Proben waren 6,4 % mehr oder weniger *verfälscht.* Das Präparat bestand in 105 Fällen lediglich aus Acetanilid; 21 Muster enthielten ausser Phenacetin Acetanilid neben Zucker. In 12 Fällen wurden Acetanilid und Natr. bicarbonic. nachgewiesen und in einem Falle Acetanilid und Wismutsubnitrat. Ein Muster bestand ganz aus Chininsulfat und Antipyrin, welche jedenfalls in Ermangelung des Phenacetins willkürlich substituirt worden waren. Auch Borax konnte als Verfälschung constatirt werden. Interessant ist die bei den zahlreichen Untersuchungen von Schweitzer gemachte Beobachtung, dass jede Mischung von Antifebrin und Phenacetin, ganz gleichgültig, in welchem Verhältnisse, bei 92° zu schmelzen anfängt und erst bei 130° eine wirklich klare Schmelze giebt.

*Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenol durch Reduction von p-Dioxyazobenzol.* D. R.-P. No. 82426 für Ernst Täuber in Berlin. Das Verfahren besteht in der reducirenden Spaltung des p-Dioxyazobenzols, welches man leicht aus der p-Oxyazobenzol-p-sulfosäure durch Schmelzen mit Kali erhält. Die Reduction kann sowohl in saurer Lösung mit Zinnsalz, als auch mit Zinkstaub und Natronlauge in alkalischer Lösung ausgeführt werden.

---

1) Deutsch. med. Woch. 1895. Nr. 31. 2) Durch Pharm. Centralh. 1895. 510. 3) Pharm. Journ. Transact 1895, 1322.

*Amygdophenin* ist ein Paramidophenolderivat, bei welchem in der Amidgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Mandelsäurerest getreten ist und das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Aethylcarbonat vertreten wird. Es wurde zuerst von Hinsberg und Blum dargestellt und von Stüve als wirksames Antirheumaticum erkannt. Das Mittel stellt ein grauweisses, krystallinisches, leichtes Pulver dar, das sich in Wasser sehr schwer löst. Es wurde in Dosen von 1,0 g ein- oder mehrmals täglich bis zu einer Tagesmenge von 6,0 g, anfangs in Pulver-, später in Tablettenform verordnet. Schädliche Nebenwirkungen wurden nach dem Gebrauch der einmaligen Dosis niemals gesehen. Auch die mehrtägige Anwendung von 5,0 g pro die hat in der Regel keine üblen Nebenwirkungen zur Folge gehabt. Als nützlich erwies sich das Mittel auch als Antineuralgicum, während es als Antipyreticum nicht zu brauchen war[1]).

*Phenosuccin,* von A. Piutti[2]) dargestellt, entsteht durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf p-Amidophenol und bildet bei 155° schmelzende, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser etwas leichter (1 : 83) lösliche, in Aether unlösliche farblose Nadeln. Das Präparat wird als Antipyreticum und Antineuralgicum empfohlen. — *Natrium phenosuccinicum* ist das Natriumsalz des Phenosuccins und entsteht durch Erwärmen von Phenosuccin mit Natronlauge und stellt ein weisses, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver dar. Es ist zu therapeutischen Zwecken dem Phenosuccin vorzuziehen und wird in Dosen von 0,5—3,0 g als Antipyreticum und Antineuralgicum empfohlen.

*Darstellung der Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenolalkyläther.* D. R.-P. 79857 für die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Durch Einwirkung eines Alkylirungsmittels auf das o-Oxybenzyliden-p-Amidophenol in molekularen Verhältnissen wird nur die dem p-Amidophenolrest angehörende Hydroxylgruppe alkylirt. Die so entstehenden Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenolalkyläther sind somit isomer mit denjenigen Verbindungen, welche bei der Einwirkung des p-Amidophenols auf die Aether des Salicylaldehyds erhalten werden, und zeichnen sich vor diesen in physiologischer Hinsicht durch ihre antipyretische und antineuralgische Wirkung aus. Der o-Oxybenzyliden-p-Amidophenoläthyläther krystallisirt aus heissem Alkohol in gelblichweissen, feinen und bei 90—91,5° schmelzenden Nädelchen, welche sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem aus p-Phenetidin und Salicylaldehyd erhaltenen Condensationsproduct erweisen.

*Hypnoacetin,* von G. Vignolo empfohlen, ist ein Acetyl-p-amidophenol, dessen Phenolwasserstoff durch den Rest — $CH_2COC_6H_5$ des Acetophenons (Hypnons) ersetzt ist. Die Darstellung des Präparates ist nicht bekannt. Es bildet durchscheinende Blättchen,

---

1) Wien. Med. Presse 1895 Nr. 47. 2) Oesterr. Zeitschr. f. Pharm. 1895, No. 30 u. 33.

schmilzt bei 160 °, ist fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Essigäther und Alkohol löslich. Es soll hypnotische und antithermische Wirkung zeigen [1]).

*Darstellung von p-Acetyläthylamidophenyläthylcarbonat.* D. R.-P. 79098 für Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Aus p-Amidophenol entsteht durch Alkylirung und darauf folgende Acetylirung das Acetäthyl-p-Amidophenol, das aus heissem Wasser in Blättchen vom Schmelzpunct 184 ° krystallisirt. Wird dieses in der berechneten Menge Natronlauge gelöst mit Chlorkohlensäureäther in geringem Ueberschuss geschüttelt, so scheidet sich das Acetäthyl-p-Amidophenyläthylcarbonat ab, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmelzpunct 95—96 ° bildet; es soll als Medicament Verwendung finden.

*Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproductes aus Acetylamidophenylhydrazin und Salicylaldehyd.* D. R.-P. No. 81765 für J. D. Riedel in Berlin. p-Acetylamidophenylhydrazin wird in ungefähr 10 %iger alkoholischer Lösung mit einer gleich starken Lösung von Salicylaldehyd in Alkohol in äquivalenten Mengen gemischt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das gebildete Condensationsproduct in gelben Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 230 ° schmelzen. Der nach folgender Gleichung sich bildende neue Körper soll als pharmaceutisches Mittel Verwendung finden: $CH_3CO . NHC_6H_4NHNH_2$



$$+ \begin{matrix}HO\\OHC\end{matrix}\!\!>C_6H_4 = CH_3CO . NHC_6H_4NHN\begin{matrix}HO\\HC\end{matrix}\!\!>C_6H_4 + H_2O.$$

*Calciumsulfophenolat* empfiehlt G. Tarozzi [2]) angelegentlichst als Antisepticum, Desinficiens und Adstringens besonders gegen anhaltende mit Erbrechen complicirte Durchfälle, und zwar in einer 3 %igen Lösung. Das Salz ist constant zusammengesetzt, zersetzt sich nicht und enthält procentisch mehr Phenolsulfosäure wie andere Sulfophenolate. Es erscheint als weisses, fast geruchloses, bitter zusammenziehend schmeckendes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst.

*Darstellung von Tribromphenolwismuth.* D. R.-P. No. 78889 für Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden. 30 Th. Tribromphenol werden mit 4 Th. Natriumhydroxyd und 150 Th. Wasser gelöst und die Lösung mit 12 Th. Wismuthnitrat gemischt. Das ausgefällte Tribromphenol-Wismuth wird abfiltrirt, gewaschen und zur Beseitigung von freiem Tribromphenol mit Alkohol ausgezogen. Das rückständige, gelbe Tribromphenol-Wismuth enthält gegen 50 % Wismuthoxyd. Es ist neutral, unlöslich in Wasser und anderen neutralen Lösungsmitteln, so gut wie ungiftig und ermöglicht eine sichere und schnelle Desinfection des Darmes.

*Chlorolin.* Unter diesem Namen ist seit einiger Zeit eine von

1) Durch Pharm. Ztg. 1895, 546. 2) Bollet. chimic.-farm. 1895, 69.

J. Weirich[1]) hergestellte Flüssigkeit als Desinfectionsmittel und Antisepticum in Gebrauch, in welcher Mono- und Trichlorphenole die Hauptrolle spielen. Das Chlorolin eignet sich nach Weirich zum Desinficiren von Abtrittsgruben und Pissoirs, Nachtgeschirren und Nachtstühlen; ein mit Chlorolin befeuchtetes Stückchen Papier in Wohn- oder Krankenzimmern aufgehängt, entfernt jeden üblen Geruch. Das Chlorolin eignet sich ferner wegen seiner energischen Wirkung zum Desinficiren der Bettwäsche und der Abgänge von an ansteckenden Krankheiten Leidenden; es hat sich auch als bestes Desinfectionsmittel für die Spucknäpfe von Phthisikern erwiesen. Weiter soll das Chlorolin zur Desinfection der Ställe, Eisenbahnwagen etc. Anwendung finden. — In der Chirurgie und Gynäkologie soll Chlorolin in 2—3 %iger, zu Gurgelwässern in 0,5—1 %iger, zu Inhalationen in 5 %iger Lösung angewendet werden. Zur Milderung des bekanntlich sehr durchdringenden und vielen Personen lästigen Geruchs der Chlorphenole soll dem Chlorolin ein Zusatz von 2—2,5 % Alkohol gegeben werden. Die ebenfalls von J. Weirich gefertigte Chlorolinseife desinficirt die Hände gut und beseitigt üble Gerüche sofort. Bei längerem Stehen des Chlorolins in der Kälte findet eine theilweise Ausscheidung der Chlorphenole statt; es empfiehlt sich daher, das Präparat bei kalter Witterung in geheizten Räumen aufzubewahren.

*Parachlorophenol* wurde von Nencki hergestellt und von Girard empfohlen. Das Mittel stellt in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle dar, welche sich auch in alkoholhaltigem Wasser lösen lassen. Es wurde schon durch Karpow als bacterientödtendes Mittel erkannt und von Girard als Antisepticum angewendet. Das Parachlorophenol soll in 2 %iger Lösung etwas schwächer wirken als eine Sublimatlösung 1:1000, erheblich stärker aber als eine 5 %ige Phenol- oder Kresollösung. Die Giftigkeit des Präparates ist gering. Weder bei Ausspülungen, Wundverbänden oder Waschungen wurden irgend welche schädlichen Wirkungen beobachtet. Instrumente sollen sich gut damit desinficiren lassen und die Hände nicht angegriffen werden[2]).

*Jodderivate des Diphenylamins,* deren Darstellung sich A. Classen hat patentiren lassen, sollen als Ersatz für Jodoform Anwendung finden. Dieselben werden durch Einwirkung von Jod auf Diphenylamin bei Gegenwart eines die frei werdende Jodwasserstoffsäure bindenden Mittels, z. B. Quecksilberoxyd, gebildet. Sie sollen sich durch vorzügliche antiseptische Eigenschaften auszeichnen und den Vorzug besitzen, dass sie vollkommen geruchlos und leicht krystallinisch zu erhalten sind[3]).

---

1) Journ. der Pharm. f. Elsass-Lothr. 1895, 34. 2) Rev. méd. de la Suisse rom.; durch Pharm. Ztg. 1895, 547. 3) Durch Pharm. Ztg. 1895, 594.

*Nosophen.* Dieser als Jodoformersatz empfohlene Körper ist *Tetrajodphenolphthaleïn* $(C_6H_2J_2 . OH)_2 . C\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4CO.\\ O\text{———}|\end{smallmatrix}$ Dasselbe wurde von A. Classen und W. Löb[1]) durch Einwirkung von Jod auf Lösungen von Phenolphthaleïn erhalten und von Seifert[2]) therapeutisch versucht. Das Nosophen ist ein schwach gelb gefärbtes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Chloroform. Bei 255° schmilzt es unter Jodabspaltung. Es hat den Charakter einer schwachen Säure und bildet mit Basen beständige Salze, von denen die Alkalisalze in Wasser löslich, die Salze der Schwermetalle unlöslich sind. Das Natriumsalz stellt ein blaues, in Wasser gleichfalls mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Aus kohlensauren Alkalien treibt das Nosophen die Kohlensäure beim Erwärmen aus, während es umgekehrt in der Kälte durch Kohlensäure aus seinen Alkaliverbindungen abgeschieden wird. Der Jodgehalt beträgt etwa 60% und das Jod ist ungemein fest im Molekül gebunden. So wird das Nosophen zwar beim Kochen mit conc. Schwefelsäure und Salpetersäure unter Jodabspaltung zerlegt, aber verdünnte Säuren und Alkalien sind selbst bei stundenlangem Kochen ohne Einwirkung. Auch im Körper ist das Nosophen sehr beständig, da weder bei innerlicher, noch bei subcutaner Anwendung eine Jodabspaltung im Organismus stattfindet. Für die therapeutische Anwendung kommen die bacterientödtenden und austrocknenden Eigenschaften des neuen Mittels in Betracht; es wirkt örtlich nicht reizend und ist nicht giftig.

*Nosophen* ist nach neueren Untersuchungen von Lieven[3]) gegen Alkalien selbst beim Kochen beständig und widersteht auch verdünnten Säuren. Die sauren Eigenschaften des Körpers und seine Löslichkeit in Alkalien bedingen seine Löslichkeit im Blutserum. Es war infolge dessen nothwendig, sich von der Ungiftigkeit des Mittels zu überzeugen, ehe man daran gehen konnte, dasselbe in der Praxis anzuwenden. Lieven hält es nach seinen Versuchen für vollständig ungiftig und konnte nun zur Untersuchung des medicinischen Werthes des Mittels schreiten. In erster Linie kamen die wichtigsten pathogenen Mikroorganismen in Frage und haben vergleichende Versuche gezeigt, dass das Nosophen ebenso wie Jodoform, Aristol und Europhen im Stande ist, die Fäulniss des Blutes zu verhindern und die reducirenden Eigenschaften des Staphylococcus pyogenes aureus aufzuheben. Es bestätigte sich hier wieder die Thatsache, dass alle Antiseptica bei der Berührung mit Wundsecreten eine viel stärkere antibacterielle Kraft erkennen lassen, als sie sich bei Versuchen im Reagensglase nachweisen lässt. Lieven ist der Meinung, dass überall da, wo das Nosophen in directe Berührung mit Wundsecreten kommen kann, demselben eine beträchtliche, den sämmtlichen anderen zur Wund-

1) Therap. Monatsh. 1895, 197. 2) Wien. klin. Wochenschr. 1895, No. 12. 3) Münch. Med. Wochenschr. 1895, No. 22.

behandlung dienenden Präparaten mindestens gleichwerthige antiseptische Wirkung zugesprochen werden muss. —

*Antinosin* ist das ebenfalls von Classen und Loeb dargestellte reine Natronsalz des Nosophens. Dasselbe ist ein in Wasser leicht lösliches Pulver und wurde von Lieven an Stelle des Nosophens angewendet. Der Vortheil, den ein lösliches Antisepticum vor einem nur als Streupulver zu verwendenden besitzt, zeigte sich auch hier. Das Antinosin hat die Fähigkeit, sehr leicht in die Zellen einzudringen, und leistet zufolge der gleichmässigen Imprägnirung der Wunde eine Dauerwirkung, welche anderen Antisepticis in diesem Maasse nicht zukommt.

v. Noorden[1]) hat gefunden, dass die *Nosophengaze* vollkommenen Ersatz für die des Geruches wegen sowohl den Patienten als auch den Aerzten unangenehme Jodoformgaze bietet, und empfiehlt dieselbe demzufolge für die chirurgische Praxis.

*Eudoxin* ist nach einer Ankündigung der Chemischen Fabrik Rhenania in Aachen ein Wismuthsalz des Nosophens. Es soll nach derselben Quelle bei Darm- und Magenerkrankungen für Erwachsene in Dosen 0,2—0,5 g, für Kinder von 5—10 Jahren 0,1—0,2 g, für Säuglinge bis zu 1 Monat 0,01 g, bis zu 2 Monaten 0,02 g, bis zu 4 Monaten 0,04 g Anwendung finden.

Nach Loeb[2]) kann man die *antiseptischen Jodpräparate* sehr scharf trennen: 1. in solche, welche in Berührung mit dem Organismus Jod abspalten; 2. in solche, welche unverändert den Körper verlassen. Zu der ersteren Gruppe gehören das Jodoform, Jodol, Europhen, Aristol u. s. w., zu der letzteren das von Classen und Loeb dargestellte Nosophen (Tetrajodphenolphthaleïn), dessen Natronsalz als Antinosin bezeichnet wird. Während beim Jodoform die durch Einwirkung des freiwerdenden Jods entstehenden Jodalbuminate die Träger der antiseptischen Eigenschaft sind, kann man beim Nosophen nur in directer Verbindung mit dem Eiweiss die wirksamen Bestandtheile suchen. Jedenfalls sind es auch hier complexe Jodeiweissverbindungen, welche den Nährboden für die Bacterien unbrauchbar machen. Beim Jodoform tritt aber intermediär Jod auf, das wahrscheinlich die Ursache der Jodoform-Intoxicationen ist. Das Freiwerden des Jods ist ein Nachtheil des Jodoforms, während man es früher gerade als Vorzug der Substanz ansah. Das Nosophen ist dagegen wegen der festen Jodbindung vollständig ungiftig. Die Eiweissverbindungen werden im Organismus wieder gespalten, und das Nosophen verlässt schliesslich in seiner ursprünglichen Gestalt den Organismus. Das Jodoform wirkt auf der Wunde antiseptisch durch seine Zersetzung und die Bildung wasserlöslicher Eiweissverbindungen. Das indifferente Nosophen dagegen wird durch die alkalischen Säfte des Körpers allmählich in das Natronsalz übergeführt und gelangt in dieser Form zur Wirksamkeit.

---

1) Münch. Med. Wochenschr. 1895, No. 22. 2) Wiener med. Bl. durch Pharm. Centralh. 1895, 733.

*Ammonol* ist der Handelsname für *Ammoniumphenylacetamid,* ein neues Steinkohlentheerderivat, welches sich nach eingehenden klinischen Versuchen als werthvolles Analgeticum und Antipyreticum erwiesen hat. Seine Anwendung ist in allen solchen Fällen am Platze, wo es sich um rasche Linderung von Schmerzen und Herabdrückung fieberhafter Temperaturen handelt. Das Ammonol übt keine schädliche Wirkung auf die Herzthätigkeit aus, und kann deshalb auch bei solchen Patienten angewendet werden, die mit Herzfehlern behaftet sind. Die Dose von Ammonol ist 0,3—1,0 g [1]).

*Darstellung von Di-p-phenetidyl-oxamid.* D. R.-P. 79099 für J. D. Riedel in Berlin. Wird 1 Mol. Oxalsäure mit 2 Mol. p-Phenetidin auf ca. 140—145 ° erhitzt, so bildet sich unter Festwerden der Masse Di-p-phenetidyloxamid. Nach dem Waschen mit Aether und darauf mit heissem Wasser krystallisirt man aus Eisessig um und erhält so feine Krystallnädelchen vom Schmelzpunct 263 °. Das Di-p-phenetidyloxamid ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol, Benzol und Chloroform, leichter löslich in heissem Eisessig und soll für die Darstellung von Körpern dienen, welche für den therapeutischen Gebrauch bestimmt sind.

Das *Saligenin,* dessen künstliche Darstellung aus Phenol und Formaldehyd im Jahresber. 1894, 416 mitgetheilt wurde, ist von P. Walther in einigen Fällen von acutem Gelenkrheumatismus mit günstigem Erfolg angewendet worden. Man nahm bisher an, dass die Wirkung des Salicins wie auch des Saligenins auf die im Körper gebildete Salicylsäure zurückzuführen sei. Da aber Saligenin bereits in kleineren Gaben, als sie von Salicylsäure nöthig sind, wirksam ist, so nimmt Lederer an, dass die therapeutische Wirkung des Saligenins diesem selbst zukomme [2]).

*Darstellung von p-Oxy-γ-Phenylchinaldin.* D. R.-P. 79871 für Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. p-Methoxy- und p-Aethoxy-γ-Phenylchinaldin, durch die condensirende Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd, Acetophenon und p-Anisidin bez. p-Phenetidin erhalten, gehen durch Erhitzen mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren leicht in das bisher unbekannte p-Oxy-γ-Phenylchinaldin über. Dieses ist in Säuren und Alkalien löslich und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpuncte 248 °. Es soll zu pharmaceutischen Zwecken verwendet werden.

*Lactylamidophenylsalicylsäureester* wird nach einem den Farbenfabriken Bayer & Co. in Elberfeld ertheilten Patente erhalten durch Erhitzen von p-Amidophenolsalicylsäureester und Milchsäureanhydrid auf 150 °, oder durch Erhitzen von salzsaurem Amidosalol und Lactamid auf 160—170 °. Aus dem Reactionsproduct zieht man mit Wasser die löslichen Salze aus und kry-

1) Pharm. Ztg. 1895, 669. 2) Therap. Monatsh. 1895, 198.

stallisirt den Lactylamidophenylsalicylsäureester aus verdünntem Alkohol um. Er bildet bei 268° schmelzende, weisse Blättchen, welche durch Alkalien wieder zu Milchsäure und Amidosalol verseift werden [1]).

*Resacetin.* Unter diesem Namen wird ein Salz der *Oxyphenylessigsäure* als Arzneimittel in den Handel gebracht [2]).

Vor einiger Zeit (s. Jahresber. 1893. 391) hat A. Schneider [3]) eine Methode zur Werthbestimmung der Kresolpräparate des Handels angegeben, welche sich in folgender Form auch für eine *Werthbestimmung des Rohkresols des D. A.-B. III.* eignet. Zunächst stellt man sich ein reines Kresolgemisch her, durch Lösen von Rohkresol in Natronlauge, Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser, Ausschütteln mit Benzin, um Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin zu entfernen, Abscheiden der Kresole mittels Säure, wobei zugleich die Pyridine gebunden werden, Sammeln der Kresole, Trocknen mittels Chlorcalcium und Destiliiren. Statt dessen kann man auch das mit Chlorcalcium entwässerte Trikresol des Handels verwenden. Von diesem Reinkresol löst man sich 1 g in Wasser und füllt auf 100 cc auf. Diese Lösung dient als Urlösung. Von dem zu prüfenden Rohkresol löst man ebenfalls 1 g zu 100 cc auf, setzt aber eine Messerspitze Aetzkalkpulver hinzu, um die etwa sich ausscheidenden harzigen Stoffe zu binden, bez. die Löslichkeit der hier durch unlösliche Stoffe umhüllten Kresole zu erhöhen. Nun nimmt man von der Lösung des Rohkresols 1 cc = 0,01 g Substanz, setzt 5 cc verdünnte Salpetersäure zu und erhitzt auf dem Wasserbade 5 Minuten lang. Dann giesst man die gelbe Flüssigkeit in einen hohen Glascylinder, spült mit Wasser nach, setzt 10 cc Ammoniakflüssigkeit zu und füllt mit Wasser auf. 0,85 cc der Lösung des Reinkresols (= 0,0085 Substanz) behandelt man ebenso; hierauf vergleicht man die Färbung der gelben Flüssigkeiten in den beiden Cylindern; die Färbung von 0,01 g Rohkresol darf nicht schwächer als die von 0,0085 g Reinkresol sein. Nach dem Vorstehenden würde ein Gehalt des Rohkresols von 85 % vorliegen; berechtigt ist diese als Mindestforderung aufzustellende Zahl dadurch, dass das Kresol bis zu 12 % Wasser aufzulösen vermag. Ein hoher Wassergehalt macht sich auch schon dadurch bemerkbar, dass mit Benzin eine trübe Mischung entsteht, während wasserfreie Präparate sich klar damit mischen.

In einer ausführlichen Mittheilung über *Kresol-Seifenlösungen* besprechen C. Engler und E. Dieckhoff [4]) eine von W. Reuss (s. Jahresber. 1894. 428) veröffentlichte Abhandlung (Zur *Kenntniss der Lysole des Handels*). Nach einigen Bemerkungen zur Geschichte des Lysols geben die Verfasser eine eingehende Beschreibung der von ihnen zur Prüfung der Lysole Eisenbüttel und Schülke u. Mair angewendeten Methoden. Die von Reuss befolgte Methode zur Feststellung des Gehaltes an Kresolen ist für ge-

1) Monit. scientif. 1894, 137. 2) Pharm. Centralh. 1895, 410.
3) ebenda 552. 4) Pharm. Ztg. 1895, 53.

naue quantitative Bestimmungen nicht geeignet. Nach Engler und Dieckhoff werden 500 g Lysol unter Zusatz von Kochsalz im Wasserdampfstrom destillirt, bis in dem Destillat kein Kresol mehr nachzuweisen ist, worauf das wässrige Destillationsproduct, immer mehrere Liter, mit Natronlauge stark übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug durch Schütteln mit wenig verdünnter Natronlauge, dann mit wenig Wasser gewaschen und nach Verjagen der Hauptmenge des Aethers mittels Chlorcalciums getrocknet und vorsichtig verdunstet wird. Der dabei erhaltene Rückstand besteht aus den Neutralölen, Pyridin- und anderen Basen, von denen jedoch letztere bei sämmtlichen Präparaten immer nur in geringer Menge vorhanden waren. — Auch die von Reuss befolgte Methode der Glycerinbestimmung soll nach Engler und Dieckhoff zu falschen Schlüssen führen. — Die von Reuss angegebene Methode zur Bestimmung der Fettsäure in dem Lysol durch Ausfällen aus verdünnten Lösungen mit titrirtem Chlorcalcium und Bestimmen des überschüssigen Calciums aus dem Filtrat, woraus das an die Fettsäure gebundene Calcium und daraus die Fettsäure selbst berechnet wird, scheint unter gewissen Voraussetzungen sehr wohl brauchbar zu sein; jedoch wurden bei zahlreichen Proben von künstlich hergestellten Gemischen von Leinöl mit der zur völligen Verseifung nöthigen Menge Kalilauge und Kresol so abweichende und ungenaue Resultate erhalten, dass sich die Verfasser zu einer genaueren Untersuchung des Verhaltens solcher Gemische gegen Chlorcalcium veranlasst sahen. Es stellte sich dabei heraus, dass die Unregelmässigkeiten durch verschieden langes Kochen verursacht waren. Ferner wurde beobachtet, dass wenn man bei gleichbleibenden Mengen von Leinöl und Aetzkali mit dem Kresol eine obere Grenze überschreitet, aber auch wenn man damit unter eine gewisse Grenze heruntergeht, keine oder nur geringe Verseifung und namentlich keine Klarlöslichkeit des Productes in Wasser zu erzielen ist. — Zum Schluss glauben Engler und Dieckhoff noch auf einige Fehler hinweisen zu sollen, welche den Bestimmungen und Berechnungen von Reuss unterlaufen sind.

*Enterol.* Die physiologische Chemie hat festgestellt, dass die im Darm als Gegenproduct der Darmfäulniss gebildeten isomeren Kresole in einem annähernd procentisch festzustellenden Verhältniss zueinander vorkommen. In diesem physiologischen Mischungsverhältniss der Körperkresole hat Foss[1]) die drei isomeren chemisch reinen Kresole gemengt und das Product Enterol benannt. Das Enterol soll in einer Verdünnung von 0,02 auf 100 ungiftig sein, es können von dieser Lösung 1 bis 5 g täglich genommen werden. Es wirkt bei Magendarmerkrankungen stark antiseptisch auf die Fäulnissproducte im Darm, wenn derselbe vorher gereinigt ist. Ausserdem soll nebenher täglich noch ein Abführmittel genommen

1) Durch Pharm. Centralh. 1895, 711.

werden. Das Enterol ist ein übelriechender, ätzender Stoff und wird zweckmässig in Pillen oder Kapseln gereicht.

*Metakresol.* Ausser dem Trikresol Schering's und dem Orthokresol (Cresolum purum liquefactum) Nördlinger's ist seit einiger Zeit auch Metakresol, dargestellt von der chemischen Fabrik J. Hauff in Feuerbach (Württemberg), in chemisch reinem Zustande im Handel. Das Metakresol besitzt nur einen sehr geringen Geruch, siedet bei 198° und ist in 50 Theilen Wasser klar löslich. Es soll weniger giftig als Carbolsäure sein, aber einen fünffach grösseren Wirkungswerth als Carbolsäure besitzen [1]).

*Traumatol.* Unter diesem Namen kommt ein *Jodkresol* von purpurrother Farbe in den Handel, welches nach einem Kraus und Chevrier in Paris ertheilten englischen Patent durch Einwirkung von Jod auf reines oder rohes Kresol erhalten wird. Bei der Darstellung, besonders bei Anwendung von Rohkresol muss das Jod bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jodsäure wirken, um der Bildung von Jodwasserstoffsäure vorzubeugen, die das entstandene Jodkresol wieder zerstören würde. Die Bildung des Jodkresols geht nach folgender Gleichung vor sich: $5\,C_7H_8O + 2\,J_2 + HJO_3 = 5\,C_7H_7JO + 3\,H_2O$; die Zersetznng des Jodkresols durch Jodwasserstoff in folgender Weise: $C_7H_7JO + HJ = C_7H_8O + J_2$. Das Traumatol soll als Ersatzmittel für Jodoform Verwendung finden, vor dem es die Vorzüge besitzen soll, geruchlos und ungiftig zu sein; es soll antiseptisch wirken und die Schleimhäute nicht reizen [2]).

*Darstellung von Mononitrosodimethylamidokresol.* D. R.-P. 78924 für A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M. Das Nitrosodimethylamidokresol lässt sich nicht in der gewöhnlichen Weise durch Nitrosiren des Dimethylamidokresols in saurer Lösung erhalten. Man erhält dabei stets Dinitrosoresorcin. Zur Darstellung des Dinitrosodimethylamidokresols muss man die salpetrige Säure in gebundener Form anwenden, indem man sie entweder in Verbindung mit Alkoholradikalen auf Dimethyl-m-amido-p-Kresol oder dessen Salze einwirken lässt oder in Form von Metallnitriten mit den neutralen Säuresalzen des Dimethyl-m-amido-p-Kresols in Reaction bringt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich aus der Lösung als Natronsalz in glänzenden, schwarzbraunen Blättern ab. Aus Toluol krystallisirt das Nitrosoderivat in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunct 105°.

*Lysolum bohemicum,* ein neues Theerpräparat der Fabrik von Brdlik in Kralup (Böhmen), ist nach Mittheilungen von Hlava [3]) eine dunkelbraune, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnisse mit gewöhnlichem und destillirtem Wasser mischen soll. Die Lösung ist immer durchsichtig, gelblich und wird erst nach längerer Zeit, ohne sich zu trüben, dunkler. Die Hände, Instrumente, Wäsche etc. greift die Lösung nicht an.

---

1) Pharm. Centralh. 1895, 120. 2) Chem. Industr. 1895, 331.
3) Pharm. Ztg. 1895, 390.

Zur Desinfection von Wunden verwendet man 1 bis 3 %ige Lösungen; zur Desinfection von Instrumenten genügt eine 0,2 %ige Lösung.

Ueber das *bakteriologische Verhalten der Lysole* (Chemische Fabrik Eisenbüttel und Schülke und Mayr) hat J. Weiss[1]) Untersuchungen angestellt. In beiden Präparaten besitzen wir darnach werthvolle Desinfectionsmittel.

Untersuchungen über die *qualitative Zusammensetzung des Buchenholz- und Eichenholzkreosots* veröffentlichten A. Béhal und E. Choay[2]). Verf. stellten die Kreosote aus den entsprechenden Theerproducten selbst und in völlig gleicher Weise dar, zur Untersuchung dienten die zwischen 200—220° übergehenden Antheile, da diese alle diejenigen Körper enthalten, welche sich in den officinellen Kreosoten der verschiedenen Pharmakopöen vorfinden können. Das aus Eichenholztheer dargestellte Kreosot erwies sich in qualitativer Hinsicht als völlig identisch mit dem aus Buchenholztheer dargestellten. Es wurden nachgewiesen: Phenol, o-Kresylol, m-Kresylol, p-Kresylol, o-Aethylphenol, m-Xylenol 1 : 3 : 4 und m-Xylenol 1 : 3 : 5. Verf. fanden die Eigenschaften des *Kreosols* wesentlich verschieden von den bisher angegebenen: Sein spec. Gew. bei 0° ist 1,1112. Siedepunct bei 758 mm 221—222°. Das *Aethylguajacol* siedet bei 755 mm Druck bei 229—230°, sein spec. Gew. bei 0° ist 1,0959. Ausser den beschriebenen Körpern enthält das Kreosot noch kleine Mengen schwefelhaltiger Derivate, wahrscheinlich Thiophenole und einen Körper, der unter dem Einflusse von Ammoniak und Luft eine Substanz bildet, welche sich mit intensiv blauer Farbe in Alkalien löst.

Hoffmann, Traub u. Co. gaben zur *Prüfung des Kreosotcarbonats* folgende Anleitung:

„Es sei fast geruchlos, jedenfalls frei von stechendem Geruche. In einem Cylinder von 10 mm Durchmesser soll die Farbe nicht dunkler sein, als gutes Ricinusöl. — Der Geschmack ist ein ölähnlicher, bei längerem Verweilen im Munde in Folge eintretender Verseifung ein wenig an Kreosot erinnernd. — Die Consistenz ist zähflüssig wie Kanadabalsam, beim Erwärmen sich leicht verflüssigend; specifisches Gewicht bei 15° 1,168. — Es ist löslich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Toluol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Eine Lösung von 1 Theil Carbonat in 2 Theilen Aether sei nahezu farblos. — Einen Theil der ätherischen Lösung stellt man an einem kühlen Orte lose bedeckt beiseite; nach einiger Zeit beginnt eine Abscheidung von weissen Krystallen, welche sich in kurzer Zeit stark vermehrt. Es sind Krystalle von Guajakolcarbonat; die fehlende oder weniger starke Abscheidung lässt auf die Güte des verarbeiteten Kreosotes schliessen. — In drei Theilen alkoholischer Kalilauge löst sich ein Theil Kreosotcarbonat glatt und ohne Veränderung der Farbe auf. Erhitzt man einige Zeit zum Kochen, so tritt eine Trübung in Folge Ausscheidung von Kaliumcarbonat ein. Die Farbe soll sich nicht wesentlich ändern, der Geruch, der sich beim Kochen entwickelt, sei nicht unangenehm stechend; setzt man nun Säure zu, so wird unter Entwickelung von Kohlensäure das verseifte Kreosot, namentlich bei Zusatz von Wasser, wieder ausgeschieden. — Gleiche Anzahl von Tropfen

1) Pharm. Ztg. 1895, 406.
2) Compt. rend. 1894; durch Apoth. Ztg. 1895, 419.

Carbonat und concentrirter Schwefelsäure werden in einer Porcellanschaale rasch gemischt. Es darf sofort keine Bräunung eintreten, auch nach einer halben Stunde soll die Farbe nur hellbraun, keinesfalls dunkelroth sein."

Im Anschluss an diese Prüfungsmethode ermittelte F. Seiler[1]) in zwei Producten, nämlich in dem von Hoffmann, Traub u. Co. und in dem von Heyden den Kohlensäuregehalt, indem er von jedem Muster zwei exact gewogene Mengen in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit alkoholischer Kalilauge unter Siedehitze verseifte, dann in einen Apparat zur Kohlensäurebestimmung einführte und mittels verdünnter Schwefelsäure zersetzte. Es ergab Kreosot. carbon. Hoffm. im Mittel 9,11 %, das Heyden'sche 8,36 % $CO_2$, was 90,89 % resp. 91,64 % Kreosot entspricht. Das verseifte Kreosot wurde mit Aether extrahirt; nach Destillation des Aethers blieb eine braune Flüssigkeit, welche ausser der Farbe alle Eigenschaften des Buchenholztheerkreosots besass. Beide Präparate waren also von tadelloser Reinheit. Das spec. Gewicht des Hoffmann'schen erwies sich zu 1,167, das des Heyden'schen zu 1,165.

Ueber das *Kreosot des Handels* berichtete J. C. Umney[2]). Darnach zeigte das Kreosot eines wohlbekannten englischen Fabrikanten, der, wie man weiss, nur ein Präparat aus Buchenholztheer darstellt, dieselbe Zusammensetzung wie früher, nämlich geringen Gehalt an Guajakol und relativ hohen Gehalt an Kreosol. Von dem kontinentalen Kreosot, das wahrscheinlich auch aus anderen Rohstoffen, als dem Buchenholz dargestellt wird, nahm man früher an, dass es 60—70 % oder noch mehr Guajakol enthalte und nur sehr geringe Mengen von Kreosol. Seit der therapeutischen Verwendung des Guajakols und Guajakolcarbonats aber ist in dem kontinentalen Kreosot der Guajakolgehalt nur halb so gross. Der Gehalt an Guajakol schwankte z. B. zwischen 6 und 22 % und der an Kreosol zwischen 13 und 66 %. Einen Beweis für die Annahme, dass das gegenwärtige Kreosot des Handels theilweise seines ursprünglichen Guajakolgehaltes beraubt wurde, erblickt Verfasser in der Annahme, dass das Kreosot um die Hälfte des Preises wie vor drei Jahren verkauft werde. Verfasser erklärt eine vergleichende therapeutische Prüfung des Kreosols und Guajakols für dringlich geboten, um eine Forderung des Mindestgehaltes an einem oder dem anderen der beiden Körper, beziehungsweise an beiden, in die Pharmakopöe aufzunehmen.

*Alpha-Kreosot* wird nach Angabe von Frère, Champigny & Co. in Paris durch Mischen der im gewöhnlichen normalen Kreosot vorkommenden Bestandteile in der Weise hergestellt, dass das Product 25 % krystallisirtes Guajakol enthält[3]).

Zum *Einnehmen von Kreosotal (Kreosotcarbonat)* empfiehlt Wefers Oblaten, die sich ihm sehr gut bewährt haben. Das

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, No. 22.
2) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1288, 771.
3) Journ. der Pharm. von Elsass-Lothr. 1895, 121.

Eingeben dieses Mittels mit Ungarwein, wie es üblich ist, empfiehlt derselbe nicht, da in Folge der dickflüssigen Natur des Mittels hierbei immer beträchtliche Mengen desselben im Glase, Löffel oder im Munde hängen bleiben[1]). — Bauer[2]) empfiehlt die Darreichung in Form einer Oelemulsion, in der sich dasselbe sehr gut hält.

*Kreosotum-Calcium chlorhydrophosphoricum*, eine weisse, sirupförmige, aus einem Gemenge von Kreosotcarbonat und trocknem Calciumchlorhydrophosphat bestehende Masse, wird neuerdings in Amerika gegen Phthisis und Skrofulose angewendet[3]).

Die beste Art der *Dispensation von Kreosot und Guajakol* besteht nach Annequin[4]) in einer Mischung derselben mit Milch. Beide Medikamente geben beim kräftigen Schütteln mit Milch eine unbegrenzt lange haltbare Emulsion, welcher man beliebige Mengen Wasser zusetzen kann, ohne dass das Kreosot oder Guajakol sich wieder ausscheidet. Am besten sollen sich 5 %ige Milchemulsionen zur weiteren Benutzung eignen. Man setzt denselben je nach der gewünschten Concentration die entsprechende Menge abgekochten Wassers zu, schüttelt gut durch und erhält so eine milchige, haltbare Flüssigkeit, welche ebenso gut per os als auch in Form von Clysma gegeben werden kann.

Ueber die *Ausscheidung des Kreosots und Guajakols aus dem menschlichen und thierischen Organismus* hat N. Kruskal[5]) Untersuchungen angestellt. Das im Magen-Darmcanal eingeführte Guajakol und Kreosot wird bei kleinen Gaben hauptsächlich als Aetherschwefelsäure durch den Harn ausgeschieden. Bei Einführung hoher Gaben erscheint im Harn eine die Ebene des polarisirten Lichtes nach links drehende Substanz. Die Resorption eines und desselben Präparats in derselben Form eingenommen, ist bei verschiedenen Personen verschieden. Eine vollständige Ausscheidung des eingeführten Guajakols bezw. Kreosots als Guajakol- bezw. Kreosotschwefelsäure scheint nicht stattzufinden.

*Creosal.* Unter diesem Namen haben Balland und Dubois eine Verbindung aus Gerbsäure und Kreosot dargestellt, welches bei Entzündungszuständen der Schleimhäute des Kehlkopfes, der Luftröhren und ähnlichen Zuständen mit Erfolg gebraucht werden soll. Zur Darstellung des Creosal wird in L'Union pharmaceutique[6]) folgende Vorschrift veröffentlicht: Man mischt gleiche Theile chemisch reinen, trocknen Tannins und ebenso reinen Buchenholzkreosots zusammen, erhitzt das Gemisch auf 80° und fügt nach und nach eine bestimmte Menge Phosphoroxychlorid hinzu. Darauf wird die Temperatur gesteigert und, sobald die Entwicklung von Salzsäuregas aufgehört hat, die Masse in kalte, verdünnte Aetznatronlösung geschüttet. Das gebildete Creosal fällt man aus der

1) Durch Pharm. Centralh. 1895, 446. 2) ebenda 472.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895.
4) Rép. de Pharm. 1895, 7. 5) Pharm. Rundsch. 1895, 182.
6) Durch Pharm. Ztg. 1895, 275.

tiefbraun gefärbten Flüssigkeit mittels gewöhnlichen Salzes aus, wäscht es gut aus und trocknet schliesslich im Dampfbad. — Das fertige Product bildet ein tiefbraunes, sehr hygroskopisches Pulver. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Glycerin und Aceton, ist aber unlöslich in Aether und in wässrigen Lösungen der sogenannten fetten Säuren. Die wässrige Lösung des Creosal zeigt ähnliche Eigenschaften wie alle Tanninlösungen. Sie wird durch Mineralsäuren, Kochsalz, Kaliumacetat und fast durch alle anderen Mineralsalze gefällt, auch durch Alkaloïde, Proteïnsubstanzen und Stärke. Dieselbe Lösung wirkt adstringirend, zeigt einen schwach kreosotähnlichen Geschmack und Geruch, aber durchaus keine ätzenden Eigenschaften. Das Creosal soll entweder in wässriger Lösung oder als Pulver Verwendung finden (mit Zucker gemischt), und zwar wird von den Erfindern als mittlere Tagesgabe 3 g angegeben, was ungefähr 1,8 g reinem Kreosot entsprechen würde.

Ueber die *Anwendung von Guajakolcarbonat und Kreosotcarbonat* liegen einige Arbeiten vor, und zwar von Fr. Hölscher[1]); von Georg Greif[2]) und von R. Seifert[3]). Als Hauptvorzüge der Guajakolcarbonatbehandlung bei Typhus hebt Hölscher hervor: 1. Verminderung der Mortalität. 2. Einfache und angenehme Behandlung für Arzt und Patient. Wegfall der Bäder. Wegfall resp. seltenere Gaben der herzschwächenden Antipyretica. 3. Erhaltung des Bewusstseins resp. Abkürzung der Delirien. 4. Beseitigung der Darmfäulniss, Reinigung des Krankheitsherdes. Schnelle Wiederherstellung des Appetites. 5. Schnelle Reconvalescens. — Hinsichtlich der *Behandlung der Tuberkulose mit Kreosotcarbonat* äussert sich Greif in folgender Weise: Kreosotcarbonat ist trotz seines Gehaltes von über 90 % Kreosot frei von Aetzwirkung und wenn auch nicht absolut geschmacklos, so entbehrt es doch jenen intensiven Geruch und Geschmack des Kreosots. Verstimmungen des Verdauungsapparates ruft es nicht hervor, es ist eher ein Digestivum, insofern es appetitanregend wirkt. Temperaturschwankungen, die durch hohe Dosen Kreosot bedingt werden, konnten bei Tagesgaben von 30—40 g Kreosotcarbonat nicht beobachtet werden. Das sind Dosen, die auf Kreosot übertragen, Intoxicationserscheinungen hervorrufen würden. Das Kreosotcarbonat ist deshalb besonders geeignet zur intensiven Behandlung mittels hoher Dosen gemäss dem Sommerbrodt'schen Satze, dass eine um so bessere Wirkung mit Kreosot erzielt würde, je mehr davon vertragen wird. Das Präparat bewirkte niemals Uebelkeit oder Erbrechen. Die vorher herabgeminderte Esslust steigerte sich in allen Fällen; es wirkte somit appetitsteigernd. Es wird von den empfindlichsten Patienten, bei denen Kreosot sofort bedenkliche Erscheinungen hervorruft, gut vertragen und ohne Widerwillen genommen. — Nach Seifert verdankt die Kreosot- und Guajakolcarbonattherapie ihre gün-

1) Allg. Med. Centralztg. 1894, No. 103. 2) Deutsch. Med. Wochenschr. 1894, No. 52. 3) Deutsch. Med. Ztg. 1895, No. 4.

stigen Erfolge nicht allein dem Fehlen giftiger Nebenwirkungen, sondern auch dem Umstande, dass die Resorption nicht, wie beim Kreosot, vom Magen aus, sondern vom Darm aus erfolgt und dass diese Resorption eine so langsame ist, dass der Organismus unter dem continuirlichen Einflusse des Heilmittels steht. Während das Kreosot sehr schnell nach dem Einnehmen (resp. bei Kreosotkapseln nach dem Entleeren der Kapseln) und zum grössten Theil schon im Magen resorbirt wird, durchlaufen Kreosot- und Guajakolcarbonat den Magen unresorbirt. Diese Stoffe werden erst resorbirbar, nachdem sie sich in Kohlensäure und Kreosot resp. Guajakol aufgespalten haben. Die Spaltung erfolgt, gleich der Aufspaltung der Fette, im Darm und zwar sehr langsam, so dass diese Carbonate bei Thierversuchen im ganzen Dünndarm bis zu Anfang des Dickdarmes nachweisbar sind.

Zur *Werthbestimmung des Guajakols* lieferten Hähle und Seifert[1]) einen Beitrag. Das chemisch reine Guajakol ist ein fester, krystallisirter Stoff, das flüssige, sogenannt absolut reine Guajakol ist ein nicht bestimmter, einheitlicher, chemisch reiner Stoff, sondern ein undefinirbares Gemisch vieler Stoffe. Bei dem letzteren kann es sich daher nicht um eine Prüfung auf Reinheit, vielmehr nur um eine Werthbestimmung handeln, um die Feststellung, ob das zu prüfende Guajakol arm oder reich ist an wahrem Guajakol, eventuell wie viel es davon enthält. Vor mehreren Jahren gab die Firma Hartmann und Hauers folgende Prüfungsvorschriften für dieses sogenannt absolut reine Guajakol an: 1. spec. Gewicht 1,117 bei 15° C.; 2. die Natronprobe: 2 cc Guajakol werden mit 2 cc Natronlauge vom spec. Gew. 1,3 geschüttelt. Das Gemisch muss sofort zu einer festen Krystallmasse von Guajakol-Natrium erstarren; 3. Glycerinprobe; 4. Benzinprobe; 5. Eisenchloridprobe; 6. Siedepunct. Nach den von den Verfassern in der Chemischen Fabrik Dr. F. von Heyden Nachfolger gemachten Erfahrungen sind die Proben 1 und 2 die wichtigsten. Die Proben 3 bis 6 sind weniger werthvoll. Dieselben können manchmal auch bei schlechtem oder gar verfälschtem Guajakol eintreffen, während das Eintreffen der Proben 1 und 2 schon eine gewisse Gewähr für einen hohen Procentsatz an wahrem Guajakol giebt. Der Werth von Probe 1 beruht darauf, dass das wahre Guajakol ein bedeutend höheres specifisches Gewicht als die hauptsächlich in Frage kommenden Beimengungen hat. Das für sogenannt absolutes Guajakol geforderte spec. Gewicht 1,117 ist das früher geforderte Minimum. Je höher dieses specifische Gewicht ist, je mehr es sich dem des wahren, chemisch reinen Guajakols 1,14 nähert, um so reicher wird das betreffende absolute Guajakol an wahrem Guajakol sein, also um so werthvoller wird es auch sein. Die Fabricationsmethoden sind im letzten Jahre derart verbessert worden, dass dieses frühere Minimum von 1,117 thatsächlich von mehreren Producenten bereits erheblich überschritten und eine

1) Pharm. Ztg. 1895, 61.

Guajakolmarke (Hartmann u. Hauers) vom spec. Gew. 1,1208 in den Handel gebracht worden ist. — Probe 2, die Natronprobe, beruht darauf, dass sich das Guajakolnatrium aus wässrig-alkalischen Lösungen um so vollständiger abscheidet, je weniger andere Phenole in dem betreffenden sogenannten „Guajacol. absolutum“ vorhanden sind. — Die Firma Dr. F. von Heyden Nachfolger fügt zu diesen beiden Versuchsvorschriften noch eine dritte hinzu, welche die beiden ersteren an Sicherheit des Ergebnisses erheblich übertrifft: Probe 3, die Krystallisirprobe; sie beruht darauf, dass das wahre Guajakol nicht flüssig ist, wie das sogenannte absolut reine Guajakol, sondern ein fester krystallisirter Stoff. Kühlt man flüssiges Guajakol ab, so tritt nach Einwerfen eines Krystalls von wahrem Guajakol Krystallisation ein, wenn das betreffende sogenannte absolute Guajakol nicht grade sehr unrein ist. Die Krystallbildung wird um so reichlicher sein, mithin das abgekühlte Guajakol um so fester erstarren, je mehr das sogenannte absolute Guajakol wahres Guajakol enthält. Behufs vergleichender Prüfung wurden je 50 g der genannten Guajakolsorten in kleinen Bechergläsern gleichzeitig in einen weiten mit Eissalzkältemischung beschickten Topf gestellt und auf ca. — 15° C. abgekühlt, hierauf mit einem Krystall wahren Guajakols versetzt und bis zur eintretenden Krystallisation, die sich durch Trübung bemerkbar macht, gerührt. Darauf blieben die Proben $1^1/_2$ Stunde lang in der Kältemischung stehen. — Dem specifischen Gewicht nach folgen sich die von den Verfassern untersuchten Guajakolsorten in folgender Reihe: Heyden, Hartmann u. Hauers, Merck, Riedel-Pictet, Schering, Riedel. Aus Probe 1 zusammengehalten mit Probe 2 ergiebt sich, dass Guajacolum absolutum der Fabriken Hartmann & Hauers, Merck, Schering und Heyden ziemlich gleichwerthig sind, und dass die Sorten Riedel und Riedel-Pictet bedeutend ärmer an wahrem Guajakol sind. Dieses Resultat wird vollkommen bestätigt durch Probe 3.

Wenghöffer[1]) wendet sich gegen die Ausführungen von Hähle und Seifert, soweit das *Guajakol* Riedel in Betracht kommt, und bemerkt des Weiteren, dass er nach diesem Verfahren gemeinsam mit M. Körner bei — 21° grössere Mengen von krystallisirtem Guajakol aus Guajakol Riedel dargestellt habe (Pharm. Ztg. 1894, No. 34) und dass Merck bereits in seinem Bericht pro 1893 empfiehlt, das Guajakol behufs Werthbestimmung auf — 10° abzukühlen, durch Einwerfen eines Guajakolkrystalls zum Erstarren zu bringen, auf stark gekühlten Thontellern den flüssig gebliebenen Theil von den Krystallen zu trennen und letztere zu wiegen. Dieser Merck'schen Methode ist indess nur ein sehr beschränkter Werth beizumessen, und zwar schon aus dem Grunde, weil die Einhaltung der nothwendigen Versuchsbedingungen nicht ohne Schwierigkeit ist, besonders im Sommer. Nach Seifert (Apoth.-Zeitung 1894, S. 7) soll übrigens das käufliche flüssige Guajakol

1) Pharm. Ztg. 1895, 121.

bereits bei starker Abkühlung, also ohne den Kunstgriff des Eintragens eines Krystalls, zum Erstarren kommen, was Wenghöffer nicht bestätigt fand. Auch im Pictet'schen Laboratorium gelang es nicht, flüssiges Guajakol durch blosses Abkühlen, selbst auf — 100°, zum Erstarren zu bringen.

Catillon erwähnt, dass sowohl reines *Guajakol* als auch rectificirtes *Kreosot* in Glycerin vollständig löslich und damit eine klare Lösung geben muss. Die im Handel vorkommenden Guajakolsorten verhalten sich sehr verschieden. So giebt es ausser dem krystallisirten synthethischen Guajakol andere flüssige Sorten, die bei 200—220° destilliren; einige Sorten enthalten nur 40—50 % reines Guajakol. Patein weist darauf hin, dass die rosa oder veilchenblaue Färbung, die man bei der Behandlung von Guajakol mit Schwefelsäure wahrnimmt, nicht als ein Merkmal der Reinheit angesehen werden darf, da es meistens Guajakolsorten sind, die fremde Bestandtheile enthalten, die diese Reaction geben. Adrian und Crinon empfehlen nur das krystallisirte Guajakol anzuwenden, da die flüssigen Sorten meistens nicht rein sind, sie behaupten ferner, dass selbst Kreosot vorkommt, das nur 10 % Guajakol enthält [1]).

Die verschiedenen Sorten *Guajacolum purum des Handels* zeigten bei gleichem Siedepunct, fast gleichem specifischen Gewicht und gleichen chemischen Reactionen bei näherer Untersuchung so grosse Verschiedenheit in Bezug auf ihre Zusammensetzung, dass man auch hier auf eine gleichmässige therapeutische Wirkung kaum rechnen konnte. Béhal und Choay fanden beispielsweise folgende Abweichungen:

| | Guajakol beste Sorte | Guajakol geringe Sorte |
|---|---|---|
| Guajakol . . . . . . . . . . . | 46,0 | 11,2 |
| Kreosol und Homokreosol . . . | 49,5 | 65,4 |
| Kresylol und Xylenol . . . . | 3,4 | 23,0 |
| Verlust . . . . . . . . . . . | 1,1 | 0,4 |
| | 100,0 | 100,0. |

Wenn nun auch das specifische Gewicht von 1,117, wie es B. Fischer fordert, einen gewissen Guajakolgehalt gewährleistet, so lag doch der Wunsch sehr nahe, ein wirklich chemisch reines Präparat darzustellen. Das krystallisirte Guajakol, reiner Brenzkatechinmonomethyläther, bildet weisse, voluminöse Prismen von zuerst süsslichem, dann brennendem Geschmacke und angenehmem lange anhaltenden Geruch. Sie sind nicht ätzend und schmelzen nach Béhal und Choay bei 28°, nach Thoms bei 28,5°. Siedepunct 205 bezw. 205,1°. Das specifische Gewicht derselben ist bei 15° = 1,143. Es ist nach den Erstgenannten in 60, nach Thoms in 50 Th. Wasser löslich, ausserdem in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Petroleumäther und Essigsäure. Sehr leicht soll es aus Petroleumäther umzukrystallisiren sein. Ueber seine

1) Journ. de Pharm. et de Chim. durch Apoth.-Ztg. 1895, 159.

Löslichkeit in Glycerin war man längere Zeit verschiedener Meinung. Nach E. Blaise[1]) löst absolut reines Glycerin ziemlich reichlich Guajakol, während das officinelle Präparat, welches bekanntlich 12—16 % Wasser enthält, kaum 1 % zu lösen im Stande ist. Ueber die therapeutische Wirkung des krystallisirten Guajakols waren die Meinungen bisher getheilt. Man glaubte, dass proportional der Reinheit des Präparates dessen Wirksamkeit abnehme, da man allgemein den Nebenbestandtheilen des flüssigen Guajakols eine grosse Rolle bezüglich der therapeutischen Wirkung zuschrieb. Andererseits sind jedoch auch unangenehme Nebenwirkungen nicht ausgeblieben, so dass man schliesslich doch dem absolut reinen Präparate den Vorzug einräumen wird. Blaise empfiehlt vorzüglich das synthetische Guajakol, da auch dem aus den Handelsproduct gewonnenen krystallisirten Guajakol noch immer kleine Mengen ätzender bezw. giftiger Bestandtheile (Phenol, Kresylol u. s. w.) anhaften sollen. Entweder giebt man es in Gelatinekapseln oder in Wein (10 g in 1 Liter). Auch zur leichteren Application von Leberthran soll es sich sehr gut eignen, da die Beschwerden, welche durch letzteren dem Magen verursacht werden, zufolge der schmerzstillenden Wirkung des Guajakols verschwinden. Zu subkutanen Injectionen verwendet man am besten Lösungen des Mittels in reinem Oel entweder 1 : 5 oder 1 : 2. Die Wirkung bei äusserlicher Anwendung wird noch dadurch gehoben, dass man die Guajakollösung nicht ohne Weiteres in die Haut einreibt, sondern die bestrichene Stelle vorher mit irgend einer schützenden Decke umgiebt (Cotton protectiv z. B.) und dann massirt. Die Absorption durch die Haut soll auf diese Weise viel vollkommener vor sich gehen. Die antipyretischen Eigenschaften des reinen Guajakols haben dessen Anwendung gegen Lungentuberkulose, typhöses Fieber, Mandel- und Halsentzündungen, Erysipel u. s. w. begründet. — Nach Guajakolbehandlungen kann man das Mittel meist im Urin nachweisen. Man vermischt 50 cc des Urins mit 25 cc destillirten Wassers und fügt 4 cc Schwefelsäure hinzu. Nach Abdestilliren von 50 cc füllt man auf den Rückstand nochmals 50 cc Wasser auf und destillirt wiederum 50 cc ab. Beide Destillate werden gemischt. Nun stellt man drei Reagensgläser nebeneinander. Eins mit 1 cc reinem Urin, eins mit einer titrirten Guajakollösung, und in das dritte füllt man die gleiche Menge des Destillates. In jedes Gläschen giebt man etwas Salpetersäure und neutralisirt dann mit Ammoniak. Es treten hierbei je nach der Menge des vorhandenen Guajakols verschieden intensive gelbe Färbungen auf. Zur Ermittelung der Guajakolmenge in dem zur Untersuchung vorliegenden Urin braucht man den Inhalt des betreffenden Reagensglases nur so weit zu verdünnen, bis die gelbe Farbe derjenigen der titrirten Lösung gleich ist. Nach Blaise scheiden sich ca. 55 % des angewendeten Medicamentes durch die Nieren wieder aus. — Das

1) Nouv. Remédes 1895, Nr. 9.

synthetische krystallisirte Guajakol ist identisch mit dem von Frankreich aus in den Handel gebrachten α-Guajakol. Dasselbe wird in reinem Zustande zur Zeit in Deutschland noch wenig gebraucht, vielmehr in Form des bekannten Guajakolcarbonats. In Frankreich ist es dagegen an Stelle von Kreosot in den Codex aufgenommen worden.

*Guajakol als örtliches Anaestheticum* empfiehlt Lucas-Championnière (Lösung von Guajakol in Olivenöl 1:10). Auf Brandwunden verursacht das Mittel ein vollständiges Verschwinden des Schmerzes; subcutan kommt es dem Cocaïn nahe. Dabei ist das sonstige Gefühl erhalten, nur der Schmerz ist verschwunden. Die Anästhesie tritt langsamer ein als mit Cocaïn, hält aber länger an [1]).

*Verfahren zur Darstellung von Guajakoläthylenäther:* $CH_3OC_6H_4O . C_2H_4 . OC_6H_4OCH_3$. Von E. Merck in Darmstadt; D. R.-P. No. 83148. Man lässt auf Guajakolnatrium etwas mehr als die berechnete Menge Aethylenbromid oder Aethylenchlorid, zweckmässig unter Anwendung von Alkohol als Verdünnungsmittel, in geschlossenem Gefässe bei höherer Temperatur einwirken. Auf Zusatz von Wasser zur Reactionsmasse scheidet sich der gebildete Aether ab. Derselbe wird abgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Der Guajakoläthylenäther bildet weisse, in Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 138—139° schmelzen. Er zeichnet sich gegenüber anderen Guajakolabkömmlingen durch intensivere und prompte Wirkung aus und soll demgemäss Anwendung als Arzneimittel finden.

*Darstellung gemischter Schwefelsäureester mit je einem Alkylrest der fetten und aromatischen Reihe.* D. R.-P. 73165 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Alkylschwefelsäurechloride werden bei Gegenwart von Alkalien auf Phenole zur Einwirkung gebracht. So erhält man aus Aethylschwefelsäurechlorid und Guajakol den *Schwefelsäureguajakyläthylester.* Derselbe bildet ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 200° unter geringer Zersetzung siedet. Ausserdem wurden dargestellt der Schwefelsäureeugenyläthylester (Siedep. 240°) und der Schwefelsäureisoeugenyläthylester (Siedep. 235°). Diese Körper sollen kräftige physiologische Wirkung besitzen und in der Medicin Verwendung finden.

Ueber das *Veratrol* hat Albert Vermesch [2]) eine längere Arbeit veröffentlicht. Das Veratrol $C_8H_{10}O_2$ wurde zuerst von Merck durch Behandeln der aus den Samen von Veratrum Sabadilla erhaltenen Veratrumsäure mit Baryt dargestellt. Dieses Präparat hat bei 15° ein spec. Gewicht von 1,086, es siedet bei 201—205°, ist unlöslich in Wasser und Glycerin, dagegen sehr

---

1) durch Pharm. Centralh. 1895, 617. 2) Répertoire de Pharmacie 1895, No. 387—392.

löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Das von Choay u. Béhal dargestellte künstliche Veratrol ist der Dimethyläther des Pyrocatechins, während das Guajakol dessen Monomethyläther darstellt. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung lässt schon auf ähnliche Wirkung beider Körper schliessen. Einerlei, auf welche Weise das Veratrol gegeben wird, der Urin besitzt stets den charakteristischen Veratrolgeruch. Der Nachweis des Veratrols im Urin geschieht auf folgende Weise: In einen Kolben giebt man 100 cc Urin und 10 cc concentrirte Schwefelsäure, destillirt 50 cc über, setzt dann dem in der Retorte verbliebenen Rest 50 cc destillirtes Wasser zu und zieht durch Destillation 100 cc ab. Ueberschichtet man nun in einer Porzellanschale 1 cc der destillirten Flüssigkeit mit 5 Tropfen salpetriger Säure und 5 Tropfen Ammoniak, so resultirt eine röthlich braune Färbung. Diese Farbreaction kann unter Zugrundelegung einer titrirten Veratrollösung selbst zur quantitativen Bestimmung des Veratrols verwendet werden.

Das Veratrol ist dreimal weniger giftig, als das Guajakol, seine Maximaldosis beträgt pro Kilo Körpergewicht 0,5 g. Das Präparat besitzt nach Surmont und Vermesch[1]) ganz bedeutende antiseptische Eigenschaften. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Oelen. Eine 1 %ig. wässerige Lösung erhält man mit Hilfe von 2 cc 90 %ig. Alkohol und Auffüllen mit Wasser.

*Darstellung von Guajakol aus Veratrol.* D. R.-P. 78910 für E. Merck in Darmstadt. Die Darstellung von Guajakol aus Veratrol gelingt leicht durch Behandlung des letzteren mit Alkalien unter Anwendung eines Verdünnungsmittels wie Wasser oder Alkohol, um die Reaction zu mässigen und die weitere Umwandlung in Brenzkatechin möglichst zu vermeiden. Aus der Reactionsmasse gewinnt man das Guajakol nach dem Ansäuern durch Destillation mit Wasserdampf. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren fast quantitativ.

*Resorcinol.* Mit diesem Namen bezeichnet Biélajew[2]) ein Präparat, welches durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Resorcin mit Jodoform bei 104 bis 110° erhalten wird. Das Resorcinol soll weder die ätzende Wirkung des Resorcins, noch den widrigen Geruch und die giftige Wirkung des Jodoforms besitzen. Bei der Darstellung schmilzt das Resorcin zuerst und mischt sich erst nach längerem Erhitzen mit dem Jodoform. Die purpurrothe Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert und stellt ein nicht unangenehm riechendes, rothbraunes Pulver vor, welches in Aether vollständig, in Alkohol und Wasser nur theilweise löslich ist. Verfasser empfiehlt das Resorcinol namentlich zu Verbänden, welche lange andauern sollen, und für alle eitrigen, sehr in Zerfall übergegangene Wunden.

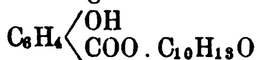
*Thymol* wird bekanntlich infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser (1:1100) in der Wundbehandlung nur wenig gebraucht,

---

1) Les nouveaux remèdes 1895, 380. 2) Wratsch 1895, 825.

obgleich die antiseptischen Eigenschaften desselben allgemein anerkannt sind. Die zur Lösung des Mittels nothwendigen Agentien (Spiritus, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w.) lassen den Arzt in vielen Fällen von der Anwendung desselben absehen. Man hat desshalb eine Lösung von Thymol in Sodawasser vorgeschlagen. Letzteres löst 0,5 g im Liter, doch hält sich eine solche Lösung nur, wenn man ein Sodawasser dazu verwendet, welches mit destillirtem Wasser hergestellt wurde; andernfalls trübt sich die Flüssigkeit sehr bald und wird unbrauchbar. Hermite[1]) hat eine zu antiseptischen Zwecken vollständig genügend starke *haltbare wässerige Thymollösung* dargestellt. Er löste je 1 g Thymol, Weinsäure und reines trocknes Aetznatron in möglichst wenig warmen Wassers und verdünnte die so erhaltene Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf 2 Liter. Diese 0,05 %ige Lösung hielt sich unbegrenzt lange klar und wurde in der Wundbehandlung mit Vortheil an Stelle von Carbol- und Sublimatwasser gebraucht.

*Salithymol oder Salicylsäure-Thymolester* hat W. Kollo[2]) durch Behandeln molekularer Mengen Natriumsalicylat und Thymolnatrium mit Phosphortrichlorid bei 120—130° dargestellt (daneben bilden sich Chlornatrium und metaphosphorsaures Natrium). Der neue Körper besitzt folgende Formel:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\COO\,.\,C_{10}H_{13}O\end{matrix}\right.$$

und bildet ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach süsslichem Geschmacke, in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether reichlich und sehr leicht löslich. Der Darsteller des Salithymols hält diesen Körper entsprechend der Wirkung der Stoffe, aus denen er hergestellt worden ist, für ein Antisepticum.

*Verfahren zur Darstellung von Hydrochinon und seinen Homologen.* D. R.-P. No. 81068 für Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Man lässt Persulfate auf Phenol oder dessen Homologe mit unbesetzter p-Stellung in alkalischer Lösung einwirken und spaltet die zunächst dabei erhaltenen esterschwefelsauren Salze durch Erwärmen mit Säuren. Eine Isolirung der Estersalze zum Zwecke nachheriger Spaltung ist unnöthig. Man kocht nach Abtrennen des unangegriffen gebliebenen Phenols auf und isolirt das gebildete Oxyphenol in üblicher Weise. Man trägt z. B. in eine Lösung von 1,2 kg Carbolsäure und 2,5 kg Natronhydrat in 75 kg Wasser allmählich 3 kg Kaliumpersulfat ein und lässt 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° stehen. Nach beendigter Reaction leitet man Kohlensäure ein, destillirt unverändertes Phenol mit Wasserdampf ab, kocht den Rückstand mit verdünnter Säure und schüttelt das Hydrochinon mit Aether aus.

*Darstellung von höheren Homologen des Brenzkatechins.* D. R.-P. 78882 für E. Merck in Darmstadt. Die höheren Homo-

1) Monit. de la Pharm. 1895, 20. 2) Pharm. Post 1895, 77.

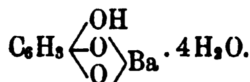
logen des Brenzkatechins lassen sich mit grösster Leichtigkeit aus Brenzkatechin mittels der Liebmann'schen Reaction gewinnen. Diese Reaction führt ganz glatt zu diesen Körpern, wenn man den grossen Ueberschuss an Alkoholen, wie Liebmann angiebt, vermeidet und in ziemlich molekularen Verhältnissen arbeitet. Die Darstellung geschieht einfach durch Erhitzen des Brenzkatechins mit der molekularen Menge des betreffenden Alkohols unter Zusatz von Chlorzink am Rückflusskühler oder auch im geschlossenen Gefäss auf 180—220°. Es wurden auf diese Weise das o-Oxäthyl-, propyl-, isobutyl- und amylphenol dargestellt.

*Verfahren zur Darstellung von Brenzkatechin.* D. R.-P. No. 81209 für Georg Tobias in Berlin. Behufs Spaltung phenolsulfosaurer Salze pflegte man bisher, wie bei sulfosauren Salzen überhaupt, deren wässrige Lösung mit starken Mineralsäuren in geschlossenen Gefässen unter Druck oder die Lösung der Salze in wasserhaltiger Schwefelsäure in offenen Gefässen, eventuell im Dampfstrom, zu erhitzen. Die Hydrolyse sulfosaurer Salze von Phenolen kann nun meist viel vortheilhafter bewirkt werden durch genügend langes Erhitzen ihrer concentrirten wässrigen Lösung auf bestimmte Temperaturen ohne jeden Zusatz von Säure. — Die Darstellung von Brenzkatechin erfolgt demgemäss in der Weise, dass man entweder die aus dem Baryumsalz erhaltene freie Disulfosäure mit Wasser oder die wässrige Lösung von brenzkatechindisulfosaurem Natron für sich in geschlossenen Gefässen auf Temperaturen über 150° erhitzt. — Die bisherige so erzielte Ausbeute betrug bei Versuchen im Kleinen einige 80 % vom Gewicht des in Arbeit genommenen Phenols.

*Pyrogallussäure.* Alle bisher gemachten Versuche haben ergeben, dass es sehr schwer möglich ist, *krystallisirte Verbindungen der Pyrogallussäure mit Metalloxyden* darzustellen, und dass in wenigen wirklich dargestellten und analysirten Verbindungen immer nur ein Wasserstoff der drei Hydroxylgruppen durch Metall oder einen anderen Basenrest ersetzt scheint. Godeffroy[1]) hat nun beobachtet, dass durch Mischen einer wässrigen Pyrogallussäurelösung mit überschüssiger Aetzbarytlösung schon nach kurzer Zeit prachtvolle, farblose, lange zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln entstehen. Leider konnten diese Krystalle von der Flüssigkeit nicht getrennt werden, ohne dass sie schwarz wurden, wobei allerdings eine Aenderung der Krystallform nicht zu beobachten war. Auch der Versuch, dieselben in einer Wasserstoffatmosphäre zu trocknen und farblos zu erhalten, scheiterte, da die wohl farblos gebliebenen Krystalle bei der Berührung mit atmosphärischer Luft sofort wieder schwarz wurden. Dann waren dieselben allerdings lange Zeit beständig und konnten analysirt werden. Godeffroy fand bei der Analyse des oben beschriebenen Baryumsalzes im Durchschnitt 19,589 % Wasser und 41,522 % Ba. Nach dem Trocknen bei 100° stieg der Gehalt an Ba auf 51,666 %. Diese

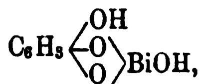
1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1895, 377.

Werthe rechtfertigen einigermaassen die Aufstellung folgender Formel:

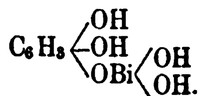


Die Krystalle des Baryumpyrogallats (oder, wie es wohl richtiger heissen müsste, des Pyrogallolbaryums) sind unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, lösen sich aber in verdünnten Säuren mit grosser Leichtigkeit auf. Beim Kochen mit Wasser bildet sich eine schwarze, amorphe Masse, deren Gehalt an Baryum nicht constant ist. Dieselbe Masse entsteht bei Neutralisation der schwach sauren Lösung mit Ammoniak. Beim Versetzen einer alkoholischen Pyrogallussäurelösung mit überschüssiger Aetzbarytlösung erhält man ebenfalls sofort einen weissen krystallinischen Niederschlag von der oben angegebenen Formel, aber nur mit $3 H_2O$. Calcium-, Magnesium- und Strontiumhydroxydlösungen gaben die geschilderte Reaction nicht.

*Wismuthpyrogallat.* Das unter dem Namen *Helcosol* von Negrescu in den Handel gebrachte Wismuthpyrogallat, welches jedoch sowohl von E. Merck in Darmstadt als auch von Dr. F. von Heyden Nachfl. in Radebeul dargestellt wird, hat J. Jurescu[1]) einer genaueren Prüfung unterworfen, da die im Handel befindlichen Präparate in mancher Beziehung von einander abweichen. Merck schreibt in seinem Jahresbericht von 1894, das Wismuthpyrogallat sei ein gelbes Pulver und giebt demselben folgende Formel:



welche 59,4 % metallisches Wismuth erfordern würde, während Negrescu von einem grünlichen Pulver und ca. 57 % Wismuthmetall spricht mit der Formel



Die Darstellung des Präparates ist nach Jurescu sehr einfach und giebt sehr gute Ausbeuten: Man verreibt krystallisirtes, neutrales Wismuthnitrat (oder auch Chlorid) zu einem feinen Pulver und mengt es mit einem kleinen Ueberschuss von Pyrogallol (der Berechnung nach gleiche Moleküle). Am besten bringt man letzteres vorher mit etwas Alkohol in Lösung und setzt es durch Verreiben mit Wasser dem Wismuthnitrat zu. Es scheidet sich dabei Wismuthpyrogallat als ein leichtes, voluminöses Pulver ab, welches so lange mit destillirtem Wasser auszuwaschen ist, bis das Ablaufende farblos und ohne jede saure Reaction erscheint. Das bei gelinder Wärme getrocknete Präparat stellte ein grünlichgelbes

1) Pharm. Post 1895, 14.

Pulver dar, welches nach übereinstimmenden Analysen 57 % metallisches Wismuth enthielt, und seiner Formel nach mehr dem sogen. Helcosol als dem Merck'schen Präparate ähnlich war. Diese Verschiedenheit erklärt Jurescu aus der Neigung aller basischen Wismuthsalze, nicht constante Verbindungen zu bilden. Nach den v. Heyden'schen Patenten kann man Wismuthpyrogallat von beinahe beliebig hohem Wismuthgehalte darstellen. Ehe das Bismuthum pyrogallicum endgültig in den Arzneischatz aufgenommen wird, dürfte demnach entweder eine Normirung des Metallgehaltes oder eine genaue Vorschrift zur Darstellung desselben nothwendig sein.

## c. Alkohole, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Ueber das *Verdampfen von Benzoësäure beim Erhitzen ihrer Lösung in Benzin* theilt E. Claassen [1]) mit, dass der Verlust dabei geringer ist, als beim Abdampfen einer wässerigen Lösung. Nach seinen Versuchen beträgt der Verlust etwa 0,2 % des Gewichts der angewandten Benzoësäure.

P. Schultze hat die interessante Beobachtung gemacht, dass Benzotrichlorid sowie Benzalchlorid, in dem eine kleine Menge eines trocknen Eisensalzes (z. B. Ferribenzoat) gelöst ist, sich mit Wasser bereits unter gewöhnlichem Druck und bei Wasserbadtemperatur zu Benzoësäure resp. Benzaldehyd umsetzt, während diese Körper ohne Zusatz des Eisensalzes mit Wasser erst bei 140—190° in geschlossenen Gefässen reagiren. Schultze (D. R.-P. 82927) gründet hierauf ein Verfahren zur *Darstellung von Benzoësäure bezw. Benzaldehyd.*

*Hexahydrobenzoësäure* wird nach einem A. Einhorn in München ertheilten Patente erhalten durch Eintragen von metallischem Natrium in kleinen Portionen in eine siedende Lösung von Anthranilsäure (o-Amidobenzoësäure) in Amylalkohol.

*Verfahren zur Darstellung von Saccharin.* D. R.-P. No. 80713 von Baseler Chemische Fabrik Bindschedler in Basel. Die Thiosalicylsäure $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$ wird durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid (krystallisirt aus Benzol, Sp. 154°), dieses durch Behandlung mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in das entsprechende Amid (krystallisirt aus Eisessig, Sp. 239°) und letzteres endlich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder ähnlichen Oxydationsmitteln direct in Benzoësäuresulfinid übergeführt.

Ein zweites von H. Kreis [2]) angegebenes Verfahren geht von der p-Bromanilin-o-sulfosäure aus, welche durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung glatt in Anilin-o-sulfosäure übergeht, die ihrerseits nach der bekannten Sandmeyer'schen Reaction leicht in die Cyanbenzol-o-sulfosäure umgewandelt wird. Durch Erhitzen

1) Pharm. Rundsch. New-York 1895, 38. 2) Liebig's Annal. 286, 377.

der letzteren mit Phosphorchlorid auf 120° entsteht das entsprechende Chlorid, das mit Ammoniak das Amid liefert, welches seinerseits durch Verseifen mit Aetznatron das Saccharin giebt.

E. Riegler[1]), der das *Verhalten des Saccharins zu den verschiedenen Enzymen* studirte, fand, dass 0,05 % Saccharium pur. oder Saccharinum solubile (die Natriumverbindung) die Pepsinverdauung nicht beeinflussen, 0,05 % dieselbe schwächen, aber nicht autheben. Die Ptyalinwirkung wird durch 0,5 % Saccharinum purum, nicht aber durch die gleiche Menge Saccharinum solubile aufgehoben. Die Wirkung der Diastase hebt 0,1 % Saccharinum purum auf, während selbst 0,4 % Saccharinum solubile ohne Einfluss sind.

*Crystallose* ist das leicht lösliche krystallisirte Natriumsalz des chemisch reinen Saccharins. In Folge seines Krystallwassergehalts ist die Süsskraft desselben nur 400 mal stärker als Zucker, im Gegensatz zu dem 500 fach süssenden, pulverförmigen, leicht löslichen Saccharin [2]).

*Sulfinidum absolutum* ist von Parasäure völlig freies 100 %ig. oder absolutes Saccharin [3]).

*Salicylsäure.* Das Erlöschen des Kolbe'schen Patentes hat viele Fabriken zur Darstellung der Säure veranlasst. In einigen dieser Erstlingspräparate sind Spuren Salol nachweisbar — muthmaasslich durch falsch geleitete Destillation nebenher entstanden. Der Schmelzpunct wird durch die geringe Menge dieser Verunreinigung nur wenig herabgedrückt und seine Bestimmung eignet sich deshalb nicht zum Nachweis dieser Verunreinigung. Die Säure giebt aber beim Eintragen in Natroncarbonatlösung eine trübe Flüssigkeit und entwickelt auch, wenn sie längere Zeit im Standgefäss verschlossen steht, den Geruch nach Salol [4]).

Zum *Nachweis von freier Salicylsäure in Salol und ähnlichen Verbindungen* (des Betols (Naphthosalol), des Kresalols, des Salophens (Acetylparamidophenolsalicylat) und des Salacetols) fand Griggi [5]) eine Reaction, die die Anwesenheit der freien Salicylsäure in diesen Präparaten, selbst bei geringem Zusatz, sicher anzeigt. Entgegengesetzt der Salicylsäure zeigt Salol, wie zahlreiche Versuche Griggi's bewiesen, die allbekannte Reaction ersterer mit Ferrosulfat (die intensiv violette Färbung) nicht, und er giebt der anzustellenden Probe folgende Fassung:

Zu 5 cc einer ätherischen Lösung von 0,1 g Salol in 10 g setzt er eine 10 %ige Eisenvitriollösung. Enthält das Salol auch nur Spuren von Salicylsäure, so wird sich binnen kurzer Zeit an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein charakteristischer violetter Ring bilden, der ausbleibt, wenn das Salol rein war.

Bei Betol, Kresalol, Salacetol und Salophen verläuft die Reaction ganz ebenso.

---

1) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. XXXV, 4 u. 5. 2) Ber. d. Vereinigten Chininfabr. Zimmer u. Co. 3) Pharm. Centralh. 1895, 358. 4) ebenda 167. 5) Bollet. chimic.-farm. 1895, 484.

*Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem Aluminium-Ammoniumsalicylat.* D. R.-P. No. 81819 für Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul. Zur Darstellung des wasserlöslichen salicylsauren Thonerde-Ammoniumdoppelsalzes wird nach den Angaben des Hauptpatents verfahren (s. folg. Patent) unter Ersatz der dort genannten Kaliumacetatlösungen durch gleichwerthige Ammoniumacetatlösungen. Man erhält dabei das Aluminium-Ammoniumsalicylat in wasserlöslichen Krystallen.

*Darstellung von Aluminium-Kaliumsalicylat.* D. R.-P. 78903 für Julius Athenstaedt in Bremen. Durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Aluminiumsalicylat in der Wärme entsteht das Aluminium-Kaliumsalicylat. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten der filtrirten Lösung in Krystallen ab. Sie ist durch ihren hohen Gehalt an Thonerde und Salicylsäure ausgezeichnet und dadurch als Arzneimittel von Bedeutung.

Die *Darstellung von farblosem Magnesiumsalicylat* bereitet insofern gewisse Schwierigkeiten, als die verwendete kohlensaure Magnesia immer Eisen enthält und dies mit der Salicylsäure eine mehr oder weniger starke rosenrothe Färbung giebt. Van Gool[1]) giebt deswegen eine Vorschrift, die ein völlig weisses Präparat liefert. Man neutralisirt verdünnte Schwefelsäure mit gebrannter Magnesia (nicht kohlensaurer Magnesia, um das Eisen als Oxydsalz darin zu haben), säuert mit Salzsäure an, versetzt mit einem Ueberschuss von Sulfocyankalium und schüttelt mit Aether aus, der dann mehr oder weniger durch das Sulfocyaneisen gefärbt wird. Die wässerige Lösung lässt man ablaufen und wiederholt die Behandlung mit Aether so oft, wie sich der Aether noch färbt. Die eisenfreie Magnesiumsulfat-Lösung, welche noch Salzsäure und Rhodankalium enthält, wird bis zum Salzhäutchen eingedampft und zum Auskrystallisiren des Magnesiumsulfats bei Seite gestellt. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle werden in einem mit einem Wattepfropfen verschlossenen Trichter mit 92° Alkohol gewaschen, um die Salzsäure und das Rhodankalium zu entfernen, dann in destillirtem Wasser aufgelöst und mit Sodalösung gefällt, wobei man (nach Gilkinet) die Lösungen bei 70° fortwährend umrührt. Das Magnesiumcarbonat befreit man durch Waschen mit Wasser von Natriumsulfat, rührt es mit wenig Wasser an und fügt die nöthige Menge Salicylsäure hinzu, wobei man etwas Magnesiumcarbonat zurückbehält, um etwa im Ueberschuss zugesetzte Salicylsäure zu neutralisiren. Letztere Operation, sowie das Trocknen geschieht am besten im Wasserbade und erhält man so ein völlig weisses, geschmackloses Salz, völlig löslich in Wasser und ohne Einwirkung auf blaues Lackmuspapier.

*Verfahren zur Darstellung eines Doppelsalzes aus milchsaurem und salicylsaurem Natrium* von Karl Fr. Töllner in Bremen. D. R.-P. No. 84378. Durch Abdampfen einer milchsaures und

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1895, 281.

salicylsaures Natrium enthaltenden Lösung soll ein Doppelsalz entstehen, welches feine Nadeln aus 2 Molekülen salicylsaurem und 1 Molekül milchsaurem Natrium bildet und die hygroskopischen Eigenschaften des letzteren nicht mehr besitzt.

Die *Bestimmung von Natriumsalicylat neben Ichthyol in Tabletten* hatte H. L. Visser[1]) auszuführen. Eine Ausschüttelung der durch Salzsäure angesäuerten Lösung mit Aether konnte nicht zum Ziele führen, da neben der Salicylsäure auch die Ichthyolsäure vom Aether aufgenommen wird. Bei der vorherigen Behandlung eines Gemenges von Ichthyol und Natriumsalicylat mit Aether wird aber das erstere nur theilweise gelöst. Es wurde daher, wie folgt verfahren: Die abgewogenen Tabletten wurden mit ausgeglühtem Sand verrieben, sorgfältig getrocknet und im Soxhlet'schen Apparat mit wasserfreiem Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen. Der Rückstand wurde alsdann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und nach dem Trocknen wiederum mit Aether ausgezogen. Dieser ätherische Auszug wurde im Scheidetrichter mit Barytwasser kräftig geschüttelt. Dadurch geht die Salicylsäure als Baryumverbindung in die wässerige Lösung, während die Ichthyolsulfosäure als unlösliches Barytsalz abgeschieden wird. Aus der wässrigen Lösung wird nach vorhergegangener Filtration die Salicylsäure durch Salzsäurezusatz abgeschieden, auf einem Filter gesammelt und gewogen. Der in Lösung verbliebene Rest Salicylsäure wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und der übrigen Salicylsäure zugefügt. Da Natriumsalicylat auch in vollkommen wasserfreiem Aether nicht ganz unlöslich ist, so empfiehlt es sich, auch den ersten ätherischen Auszug mit Barytwasser auszuschütteln und aus der wässrigen Lösung die Salicylsäure nach dem angegebenen Verfahren zu gewinnen.

Einfacher kommt man nach J. J. Hofman[2]) in folgender Weise zum Ziele. Das Untersuchungsobject wird in der genügenden Menge Wasser gelöst, und wenn nöthig, filtrirt. Der Lösung fügt man ein gleiches Volumen einer 5% ig. Kochsalzlösung zu, wodurch das Ichthyol unlöslich abgeschieden wird. Man filtrirt, wäscht mit Kochsalzlösung, scheidet aus dem Filtrat die Salicylsäure mittels Salzsäure ab, schüttelt mit Aether aus und wägt die Salicylsäure nach Verdunstung des Aethers. Durch Titration mit Normalalkali lässt sich eine Kontrolle der Wägung ausführen. Was die Bestimmung des Ichthyols als Baryumverbindung anbetrifft, so verweist Verfasser auf die schon früher von ihm hervorgehobene Thatsache, dass das Ichthyol des Handels bis zu 5,8 % Ammoniumsulfat enthält und dass dieser Sulfatgehalt eine erhebliche Fehlerquelle bei der Bestimmung des Ichthyols mittels Baryumhydrat bildet.

*Natrium borosalicylicum* wird nach Angabe von Bernegau[3]) folgendermaassen hergestellt: Acid. boric. 35,0 und Natr. salicylic.

1) Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie 1895, März. 2) ebenda April. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1895.

17,0 werden fein gepulvert, gemischt, das Gemisch mit destillirtem Wasser angefeuchtet und 1/2 Stunde lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit ist die Mischung vollständig erhärtet und stellt gepulvert das fertige Präparat dar.

Das *Wismuthoxysalicylat*, welches gewöhnlich als Wismuthsalicylat bezeichnet wird, soll nach Dott[1]) folgende Proben aushalten: 1. An Aether gebe es kaum eine Spur löslicher Substanzen ab; im Handel fand sich ein Salz, das über 47 % ätherlösliches enthielt. 2. Bei völliger Verbrennung sollen 61,31 % Oxyd zurückbleiben; sollte Reduction zu metallischem Wismuth eingetreten sein, so ist dieses natürlich vor der Wägung durch Salpetersäure u. s. w. zu oxydiren. 3. Es sei frei von Chloriden und Nitraten; bei der gewöhnlichen Darstellungsweise durch doppelte Zersetzung, auch unter Zugabe von ClNa, $ClNH_4$, Glycerin, bildet sich nach den Untersuchungen des Autors regelmässig eine gewisse Menge von Oxychlorid und dementsprechend weniger Salicylat. Ein Präparat enthielt 0,2 % freie Salicylsäure und hinterliess bei der Verbrennung nicht weniger als 94,5 % (!) Asche. Diese Versuchsresultate zeigen, wie nothwendig die Untersuchung des im Handel vorkommenden Wismuthsalicylates ist.

Ueber die *Darstellung von Wismuthnitrosalicylaten* machte H. Causse[2]) Mittheilungen. Nach Causse führt Salpetersäure selbst in verdünnter Lösung bei Gegenwart von Wismuth die Salicylsäure in Nitrosalicylsäure über; das neutrale Salz ist farblos, ein basisches Salz citronengelb und ein anderes basisches Salz orangeroth. Causse führt nach diesen Beobachtungen die zuweilen beobachtete rothe Färbung des Wismuthsubsalicylats, die man bisher einem Eisengehalt zuschrieb, auf basisches Wismuthnitrosalicylat zurück.

Die *Darstellung und Eigenschaften einiger neuerer Wismuthsalze* behandelt ein längerer Aufsatz in Les nouveaux remèdes[3]), dem wir Folgendes entnehmen:

Wismuthbenzoat. 100 g krystallisirtes Wismuthnitrat löst man in 25 g Glycerin und fügt 60 g destillirtes Wasser hinzu; andererseits werden 76 g benzoësaures Natron in 200 g destillirten Wassers gelöst. Beide Flüssigkeiten giesst man in 2 Liter Wasser, wodurch benzoësaures Wismuthoxyd ausfällt, welches man mit kaltem (sonst erhält man kein neutrales Salz) Wasser auswäscht, um den Natronsalpeter und die freie Benzoësäure zu entfernen. Es enthält gleiche Aequivalente Benzoësäure und Wismuthoxyd, reagirt sauer und braust mit Carbonaten auf. Man empfiehlt es an Stelle von Wismuthsalicylat, weil Benzoësäure besser löslich ist und weniger ätzend wirkt, wie Salicylsäure. — Verbindungen des Phenols und seiner Abkömmlinge mit Wismuth: Phenolwismuth mit 72,5 % Wismuthoxyd und 22 % Phenol.

---

1) Pharm. Journ. and Transact. 1895, No. 1281, 582. 2) Compt. rend. T. 119, 690; Apoth.-Ztg. 1895, 499. 3) Les nouveaux remèdes 1895, No. 1.

Metakresolwismuth mit 76 % Wismuthoxyd und 17,5 % Metakresol. β-Naphtholwismuth mit 71,6 % Wismuthoxyd und 23 % Naphthol. Tribromphenolwismuth mit 44,8 % Wismuthoxyd und 51 % Tribromphenol. Trotz der toxischen Eigenschaften der Phenole hatte doch keiner der Körper bei Anwendung von 5 g als tägliche Dosis für Menschen einen schädlichen Einfluss, weil die durch den Magensaft bewirkte Spaltung der Salze in ihre Bestandtheile sehr langsam vor sich geht. — Wismuthpyrogallat bildet ein gelbes, geschmackloses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, löslich in Pottaschelösung und Salzsäure und enthält 50 % Wismuthoxyd. Es muss frei sein von Subnitrat und Oxychlorid und giebt, im Gegensatze zu den übrigen Wismuthsalzen, mit viel Wasser keine Abscheidung von basischem Salz, resp. Wismuthoxyd. Es wirkt weder ätzend noch reizend auf die Haut. — Um ein Wismuthsalicylat von gleichmässiger Zusammensetzung zu erhalten, muss man in völlig neutraler Lösung arbeiten und ferner die zersetzende Wirkung des Wassers vermeiden. Letzteres geschieht nach Causse (C. rend. Acad. des sc. 1894, S. 1220) durch Zusatz von Ammoniumsalzen, am besten von Chlorammonium (auch Chlornatrium). Man löst 100 g Wismuthsubnitrat durch Erwärmen in concentrirter Salzsäure und fügt der Lösung 1 Liter gesättigte Salmiaklösung zu. Dann versetzt man die Lösung so lange mit Wismuthsubnitrat, als sich noch solches auflöst, oder noch besser mit einer ammoniakalischen, gesättigten Salmiaklösung, bis sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auflöst. Fügt man dann ein Gemisch von 120 g salicylsaurem Natron und 500 g concentrirter Salmiaklösung hinzu, so fällt in wenigen Secunden ein voluminöser Niederschlag von Wismuthsalicylat, den man nach Abgiessen der Mutterlauge auswäscht und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. So dargestellt bildet das Wismuthsalicylat mikroskopisch kleine Prismen, die unlöslich in kaltem Wasser sind, durch heisses Wasser und Alkohol aber zersetzt werden. Es scheint neutrales Wismuthsalicylat mit 4 Molekülen Krystallwasser von der Zusammensetzung $(C_6H_4OH . COO)_3Bi + 4H_2O$ zu sein. — Ein basisches Wismuthsalicylat von der Zusammensetzung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COO\\OH\end{matrix}\right. - Bi\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ erhält man nach folgender Vorschrift: 35 g Wismuthoxyd werden in 40 concentrirter Salzsäure gelöst, 500 cc gesättigte Kochsalzlösung hinzugefügt und mit Wismuthoxyd oder -carbonat neutralisirt. Hierzu fügt man 500 cc einer zweiten Kochsalzlösung, die mit 9 g Aetznatron und 22 g salicylsaurem Natron versetzt ist, wodurch ein Niederschlag nach der Gleichung entsteht: $BiCl_3 + C_7H_5O_3Na + 2NaOH = C_7H_5(BiO)O_3 + H_2O + 3NaCl$.

Ueber die *Wirkung der Wismuthsalze* fällt F. Phabuis[1]) ein sehr ungünstiges Urtheil und möchte sie am liebsten ganz

1) Monit. scientif. 1895, 16; Apoth. Ztg. 1895, 63.

aus der Therapie verbannt wissen. Die Gründe dazu sind vor Allem ihre ungleichmässige Zusammensetzung und deshalb auch unzuverlässige Wirkung. Ferner die leichte Zersetzlichkeit, denn Wismuthsalicylate werden nicht nur durch Zuckerwasser, Alkohol, Glycerin und Säuren, sondern auch durch Alkalien und Magnesiumcarbonat schon in der Kälte zersetzt. Selbst bei der Darstellung lässt sich eine Zersetzung, besonders beim Waschen mit Wasser, nicht vermeiden. So wirkt nach Vulpian das Wismuthsalicylat nur durch die freie Salicylsäure, und man bedenke, wie gefährlich diese Säure durch ihre Contraindicationen, wie Dyspepsie, Nierenkrankheiten etc. werden kann. Weiterhin fällt ungünstig für die Wismuthsalicylate ins Gewicht, dass die Blutkörperchen zerstört werden und die Blutbildung verhindert wird; ebenso werden die Eiweissfermente gefällt, daher die ungünstigen Wirkungen bei Magenkrankheiten. Zum Schluss schlägt Verfasser vor, wieder zum Wismuthsubnitrat zurückzukehren, oder besser noch frisch gefälltes Wismuthoxydhydrat in Pastenform anzuwenden.

Das *Chlorsalol*, der *Salicylsäureester des Chlorphenols*, ist auf Anregung von Nencki von der chemischen Fabrik von Dr. F. v. Heyden Nachfolger Radebeul hergestellt worden, und zwar das ortho- und para-Chlorsalol. Die beiden genannten Verbindungen stellen weisse, krystallinische, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser lösliche Körper dar, welche gleiche antiseptische Eigenschaften besitzen. Sie unterscheiden sich dadurch, dass der Schmelzpunct des ersteren bei 53°, der des letzteren bei 70° liegt, und dass das para-Chlorsalol keinen Geschmack und Geruch, die ortho-Verbindung dagegen salolähnlichen Geruch besitzt. Beide Chlorsalole besitzen bedeutend stärkere antiseptische Eigenschaften als das Salol. Innerlich angewandt, verhalten sich die Chlorsalole ähnlich wie das Salol und werden ebenfalls sehr gut vertragen. Im Organismus spaltet sich das Chlorsalol nach Karpow in Salicylsäure und Chlorphenol; beide Körper werden mit dem Harn ausgeschieden. — Ch. Girard [1]) hat Versuche angestellt, um den therapeutischen Werth des Chlorsalols zu ermitteln. Die Ergebnisse waren sowohl bei äusserlicher als bei innerlicher Anwendung im Allgemeinen günstige und räumen dem Mittel einen Vorzug vor dem Salol ein. Vor allem kann das Chlorsalol innerlich in grösseren Dosen gegeben werden, als das Salol, da ersteres das weniger giftige Chlorphenol, letzteres das giftige Phenol abspaltet. Wegen des schon oben erwähnten Geruchs und Geschmacks der ortho-Verbindung empfiehlt Verfasser vorzugsweise die Paraverbindung.

*Wismuthdithiosalicylat (Thioform).* Als Eigenthümlichkeit des Körpers wurde im Jahresbericht 1894, 451 in dem Referat über die Thoms'sche Arbeit erwähnt, dass er beim Veraschen, ebenso wie das Dithion, unter lebhaftem Funkensprühen verbrenne.

1) Revue medicale de la Suisse rom. 1895, 7.

Dem gegenüber wird von anderer Seite [1]) darauf hingewiesen, dass die Erscheinung nur eine Folge des nicht unerheblichen Gehalts an Nitrat ist, den man im käuflichen Thioform durch die bekannten Reagentien leicht nachweisen kann. Reines, nitratfreies Thioform verglimmt ganz ruhig, ebenso wie Dithion, bei dem man nur ein Aufglühen der Masse ohne Funkensprühen unter gleichzeitigem Aufblähen beobachten kann.

*Benzacetin (Acetamidomethylsalicylsäure)*, farblose, bei 205° C. schmelzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle, wird in Dosen von 0,5—1 g dreimal täglich als Antineuralgicum empfohlen.

*Dithiochlorosalicylsäure* wird leicht erhalten, wenn man unter ständigem Umrühren eine Mischung von 27,6 Theilen Salicylsäure und 55 Theilen Schwefelchlorür bei 120° erhitzt. Die Temperatur steigt bis zum völligen Entweichen des Chlorwasserstoffs auf 140°. Die erhaltene Masse wird mit Hülfe von Natriumcarbonat gelöst und mit einer Säure ausgefällt. Die Dithiochlorsalicylsäure ist ein gelbröthliches Pulver, das als Antisepticum statt Jodoform angewandt und gerühmt wird [2]).

*Bismutol* ist ein neues Präparat von Radlauer in Berlin, das, als Streupulver 1 : 5 mit Speckstein vermischt, in 1—4 %iger wässeriger Lösung oder in 10—20 %igen Salben mit Lanolin oder Vaselin zur antiseptischen Wundbehandlung Anwendung finden soll. Das Bismutol wird als „Wismuth-Natrium-phosphat-salicylat" bezeichnet und dürfte ein Gemisch von Bismutum phosphoricum solubile mit Natriumsalicylat sein [3]).

*Darstellung von alkalilöslichen Acetylverbindungen der Gallussäureanhydride.* D. R.-P. No. 78879 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zur Darstellung der einfach oder zweifach durch den Essigsäurerest substituirten Gallussäureanhydride verfährt man in der Weise, dass man die Anhydride der Gallussäure bei Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels mit einem nicht zu grossen Ueberschuss an Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid oder mit Essigsäure unter Zusatz der gebräuchlichen Condensationsmittel behandelt. Von den Gallussäureanhydriden kommen Tannin sowie α- oder β-Digallussäure zur Anwendung. Die Verbindungen sind dadurch als Arzneistoffe von Bedeutung, dass sie den Magen in unlöslicher Form unzersetzt passiren und erst durch den alkalischen Darmsaft gelöst und unter Rückbildung von Tannin zersetzt werden.

*Gallicin* ist, nach Mittheilung von C. Mellinger [4]), der Methyläther der Gallussäure $C_6H_2COOCH_3(OH)_3$. Das Verfahren zur Darstellung des Gallicins, welches der Firma Sandoz & Co. in Basel für Deutschland patentirt ist (No. 45786), besteht in dem

1) Pharm. Centralh. 1895, 136.
2) Revue pharmaceutique; durch Pharm. Centralh. 1895, 566.
3) Apoth. Ztg. 1895, 362; Handelsber. von Gehe & Co. 1895. Sept.
4) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte 1895, 230; Pharm. Centralh. 1895, 236.

Erwärmen einer Lösung von Gallussäure oder Tannin in Methylalkohol mit Salzsäuregas oder conc. Schwefelsäure. Aus Methylalkohol umkrystallisirt erhält man das Gallicin in wasserfreien, rhombischen Prismen, aus heissem Wasser krystallisirt es beim Erkalten in schneeweissen, fein verfilzten Nadeln. Das aus Wasser umkrystallisirte, zum medicinischen Gebrauche am besten geeignete Präparat schmilzt, wie auch das in rhombischen Krystallen aus Methylalkohol erhaltene, bei 200—202°; es löst sich leicht und farblos in heissem Wasser, in warmem Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Aether. Das in seiner Constitution an Resorcin und Pyrogallol erinnernde Gallicin soll vor dem Pyrogallol durch Ungiftigkeit ausgezeichnet sein. Die guten Erfolge, welche Mellinger mit dem Gallicin bei gewissen Katarrhen der Bindehaut des Auges erzielt hat, veranlassen ihn, das Mittel auch für weitere Versuche bekannt zu geben. Das Gallicin wird als Pulver in derselben Weise, wie man es mit Calomel ausführt, mittels eines Pinsels in das Auge gestäubt. Bei dem geringen specifischen Gewichte des Mittels genügt die Verordnung von 1,0 g desselben als Augenpulver. (Es erscheint der Hinweis nicht überflüssig, Gallicin nicht mit Gallisin zu verwechseln!)

*Gallobromol (Dibromgallussäure)* $C_6Br_2(OH)_3COOH$, ist ein blass graurothes, aus feinen Krystallnadeln bestehendes, sich in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösendes Pulver, dessen Lösungen stark sauer reagiren. Die toxische Dosis ist nach C. Stein[1]) geringer als die des Bromkaliums, aber grösser als die des Bromnatriums. Unangenehme Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. Das Gallobromol wird bei Neurasthenien, sowie bei nervösen Affectionen am besten in Lösung (5 : 150) oder als Hypnoticum in Pulverform zu 3 g verschrieben. Im Allgemeinen stellt sich das Gallobromol als wirksamer Ersatz der Bromalkalien dar.

F. A. Sieker[2]) fand, dass die Zusammensetzung der im Handel befindlichen *Wismuthsubgallate (Dermatol)* eine in Folge verschiedenen Hydratgehaltes sehr verschiedene sei.

*Wismuthoxyjodidgallat.* Fr. Lüdy[3]) nennt dieses neue Wismuthpräparat, welches als Ersatz des Jodoforms dienen soll, und die Zusammensetzung $C_6H_2(OH)_3COOBi\langle^{OH}_{J}$ besitzt, Airol und beschreibt seine Eigenschaften, wie folgt: Airol stellt ein graugrünes feines voluminöses Pulver dar, welches geruch- und geschmacklos und vollständig lichtbeständig ist. Feuchter Luft ausgesetzt, geht es allmählich in ein rothes Pulver, eine noch basischere Wismuthoxyjodidgallatverbindung von geringerem Jodgehalt über. Feuchtes Lakmuspapier wird von Airol schwach geröthet. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist Airol unlöslich,

1) Ctbl. f. d. ges. Ther. 1894, H. 4; Wiener med. Presse 1895, No. 17.
2) Pharm. Rundschau Newyork 1895, No. 3.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1895, No. 3.

löst sich dagegen leicht in Natronlauge zu einer durch Aufnahme von Luftsauerstoff rasch roth werdenden Flüssigkeit. Verdünnte Mineralsäuren lösen Airol ebenfalls auf. Durch längeres Behandeln mit viel kaltem Wasser zersetzt es sich nach und nach und geht in die schon oben erwähnte rothe Verbindung über; noch rascher zersetzt es sich beim Schütteln mit heissem Wasser. Mit wenig Wasser und Glycerin giebt dasselbe eine Emulsion, die auch nach längerer Zeit die Farbe nicht ändert. Ebenso giebt es mit Vaselin und wasserfreiem Adeps haltbare Salben, auch mit Cacaobutter verarbeitet ändert es seine Farbe nicht. — Identitätsprüfung: Erhitzt man Airol mit conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure, so entwickeln sich Dämpfe von Jod. Löst man Airol in ganz verdünnter Salzsäure und schüttelt mit Chloroform und Chlorwasser, so färbt sich das Chloroform violett; ein anderer Theil der salzsauren Airollösung mit Eisenchlorid behandelt, giebt eine intensive dunkelgrüne Gallussäurereaction. Leitet man in eine Lösung von Airol in verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff ein, so fällt schwarzes $Bi_2S_3$. Die rothe Verbindung, in welche Airol durch Behandeln mit Wasser übergeht, erwies sich nach Bestimmung des Wismuth- und Jodgehaltes als ein basischeres Salz. Diese rothe Verbindung giebt dieselben Identitätsreactionen, wie das Airol, nur ist der Jodgehalt ein geringerer.

Einer Mittheilung der das *Airol* darstellenden chemischen Fabrik von Hoffmann, Traub & Co. in Basel entnehmen wir die Angabe, dass das Airol bedeutend leichter als Jodoform ist und seine Verwendung demnach einen bedeutenden ökonomischen Vortheil mit sich bringt, da mit 1 Th. Airol die gleiche Fläche bedeckt werden kann wie mit 4 Th. Jodoform. Nach einem Berichte von Howald empfiehlt sich als Anwendungsweise des Airols am meisten das einfache Aufstreuen als Pulver. Aber auch mit einer 2 %igen Phenollösung zu einem Brei angerührt, wirkt es ganz gut, wenn es auch etwas von seiner Austrocknungsfähigkeit verliert. Von verschiedenen Seiten wird das absolut geruchlose, nicht giftige und vollständig reizlose Airol als vollkommener Ersatz für Jodoform bezeichnet [1]).

Versuche, welche Haegler [2]) über die Giftigkeit des *Airols* anstellte, ergaben, dass dasselbe für den Menschen keine in Betracht kommende giftige Wirkung hat. Meerschweinchen oder Kaninchen in die Bauchhöhle beigebracht beträgt die tödtliche Gabe des Airols — wie beim Dermatol — 2,5 bis 3 g auf 1 kg Körpergewicht. Die Thiere boten bei der Section das Bild der Wismuthvergiftung. Ohne im geringsten zu reizen, trocknet das Airol die Wunden rasch aus, es befördert den Granulationsprocess und wirkt bei Eiterungen, wenn es in die Tiefe gebracht werden kann, wie das Jodoform. Das feine Airolpulver ist zum Zerstäuben ausserordentlich angenehm, indem es sich überall gleichmässig

1) Pharm. Centralh. 1895, 275.
2) Corresp.-Bl. f. Schweizer Aerzte 1895, 396.

vertheilt und so bei Höhlenwunden in jede Nische gebracht werden kann. Auch in Form einer 10 %igen Emulsion (mit Wasser und Glycerin) wurde das Airol angewendet. Nach Haegler ist das Airol ein Mittel, das dem Jodoform wohl zur Seite gestellt werden darf.

*Darstellung von Wismuthoxyjodidgallat.* D. R.-P. No. 80399 für Hoffmann, Traub & Co. in Basel. Das bekannte Dermatol (Wismuthsubgallat) ist im Stande, beim Behandeln mit verdünnten Halogenwasserstoffsäuren neben dem Reste der Gallussäure an Stelle einer Hydroxylgruppe noch ein Halogenatom aufzunehmen. In das so gebildete Wismuthoxyjodid lässt sich mit gleichem Erfolge ein Gallussäurerest einführen, indem z. B. frisch gefälltes Wismuthoxyjodid durch Digeriren mit Gallussäure im Wasserbade vollständig in Wismuthoxyjodidgallat $C_6H_2(OH)_3COOBi\langle^{OH}_{J}$ übergeführt werden kann.

*Darstellung von Wismuthoxyjodidgallat.* D. R.-P. No. 82593 vom 26. Januar 1895; Zusatz-Pat. zu No. 80399 für Hoffmann, Traub & Co., Basel. Das Verfahren des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dass man die Einwirkung der Gallussäure auf das Wismuthoxyjodid im Momente der Entstehung des letzteren mit oder ohne Anwendung von Wärme stattfinden lässt. Es entsteht so beim Eintragen einer essigsauren Lösung von Wismuthnitrat in eine Lösung von Jodsalzen und Gallussäure oder Gallaten direct das Oxyjodidgallat. Der gleiche Effect wird erzielt, wenn man auf Wismuthsubgallat, welches in einer Jodsalzlösung aufgeschwemmt ist, eine Säure einwirken lässt, die das Freiwerden von Jodwasserstoffsäure herbeizuführen vermag. An Stelle von Wismuthsubgallat lässt sich auch eine entsprechende Mischung von Gallussäure, Gallaten und Wismuthlösung, oder für letztere auch in Wasser unlösliche Wismuthsalze, z. B. das Subnitrat, in aufgeschwemmter Form verwenden.

Zur *Unterscheidung von Gallus- und Gerbsäure* giebt F. David im Chemist and Druggist folgende Reaction an. Man setzt zu der Lösung etwas Kalilauge, dann Chlorbaryumlösung; bei Anwesenheit von Gerbsäure ist der entstehende Niederschlag röthlich, bei Anwesenheit von Gallussäure blau.

Nach Mittheilungen von Fr. Günther[1]) über das *optische Verhalten und die chemische Constitution des Tannins* ist dasselbe nicht optisch inactiv, wie fast allgemein in Lehrbüchern angegeben, sondern optisch activ, und zwar lenkt eine wässrige einprocentige Reintanninlösung die Ebene des polarisirten Lichtes um 1,50° im Mittel nach rechts ab (im 200 mm langen Rohr und bei 20° C.). Hieraus folgerte Günther, dass das Tannin mithin mindestens ein asymmetrisches C-Atom besitzen müsse und die seinerzeit von Hugo Schiff aufgestellte Structurformel nicht richtig sei. Das seither als Tannin angesprochene Molekül $C_6H_2(OH)_3$ — COO —

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 297.

$C_6H_2(OH)_3$ könne nicht optisch activ sein und unserem Tannin des Handels müsse demnach eine andere Structurformel zukommen. Schiff hat dies ebenfalls erkannt und lässt demzufolge seine vor 24 Jahren aufgestellte Formel fallen. — Die optische Activität der Gerbsäure bietet aber ausser der Folgerung für die Structurformel noch einen schätzenswerthen Factor für die quantitative Untersuchung der Handelstannine. Die bisher angewendeten Methoden lassen in vielen Fällen im Stich. Besonders lässt sich die inactive Gallussäure durch Polarisationsversuche gut nachweisen, so dass es wichtig erscheint, das specifische Drehungsvermögen für reines Tannin festzustellen. Verfälschungen mit Stärkemehl, Dextrin, Zucker, Chlornatrium, Bittersalz u. s. w. lassen sich in vielen Fällen zwar schon durch das Mikroskop nachweisen, doch wird die Polarisation auch hier oft mit Nutzen anzuwenden sein.

H. Schiff[1]) bestätigt die von Günther mitgetheilte Beobachtung, dass die gewöhnliche Gallusgerbsäure optisch activ und zwar rechtsdrehend ist. Da nun in optisch activen Verbindungen mindestens ein asymmetrisches C-Atom vorhanden sein muss, so ergiebt sich aus obiger Feststellung, dass die von Schiff für die Digallussäure vorgeschlagene Formel, welche eine ätherartige Verkettung der beiden Gallussäuremoleküle annimmt, nicht die richtige ist. Es ist für die als Digallussäure zu betrachtende Gerbsäure eine Constitutionsformel aufzufinden, welche ein asymmetrisches C-Atom enthält. Schiff will deshalb die Gerbsäure von neuem einem eingehenden Studium unterwerfen.

*Tannigen (Acetyltannin).* Schon in den ersten Veröffentlichungen (s. Jahresber. 1894, 458) über dieses neue Darmadstringens: Pentacetyltannin oder Tannigen wurde eine Eigenschaft desselben erwähnt, unter Wasser bei etwa 50° zu einer fadenziehenden honigartigen Masse zu erweichen. Im feuchten Zustande nimmt, wie A. Schneider[2]) mittheilt, das Tannigen jedoch schon bei Körperwärme eine klebrige Beschaffenheit an, so dass es sich, wenn man es direct als Pulver einnimmt, im Munde zusammenballt und klumpt[3]). Dasselbe ist auch, wiewohl weniger, der Fall, wenn man das Tannigen mit löslichen Stoffen, wie Zucker, vermischt hatte. Da das zusammengeklumpte Tannigen, bei seiner Schwerlöslichkeit, auch im Darm schwieriger zerlegt werden wird, als wenn es fein vertheilt im Darminhalte sich befinden würde, so folgt hieraus, dass man das Tannigen weder direct noch mit löslichen Stoffen gemischt (auch nicht in Oblaten oder Kapseln) geben, sondern als Vehikel einen unlöslichen Stoff wählen soll, der zwischen die Tannigentheilchen gelagert, das Zusammenkleben derselben verhindern wird. Als derartige Stoffe sind zu nennen: Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Amylum etc.

Die *Methoden der künstlichen Darstellung des Vanillins* hat

1) Chem. Ztg. 1895, 1680. 2) Pharm. Centralh. 1895, 532.
3) Es zeigt also dieselbe Eigenschaft wie viele andere Tanninverbindungen (z. B. mit Glykosiden, Bitterstoffen etc.) auch.

J. Altschul[1]) eingehend besprochen und am Schluss der Abhandlung in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

1. Durch Oxydation einer aliphatischen Seitengruppe führen zum Vanillin:
   a) Coniferin, Glykovanillin, Olivil, Acethomovanillinsäure, Acetferulasäure;
   b) Eugenol, Isoeugenol, Aceteugenol, Eugenolessigsäure, Acetisoeugenol, Benzylisoeugenol, Methylenisoeugenol, Isoeugenolphenylessigsäure, Isoeugenoltoluylsäure.
2. In p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd lassen sich umwandeln und über dieses in Vanillin überführen:
   Toluol (als p-Nitro-m-chlortoluol), Zimmtsäure (als m-Methoxyzimmtsäureester), Benzaldehyd (als m-Amidobenzaldehyd).
3. Durch Einführung einer Methylgruppe im Protocatechualdehyd bilden Vanillin:
   Die Bimetallsalze, die Monoacetylverbindung, die Benzylverbindung, die Benzolsulfoverbindung des Protocatechualdehyds.
4. Vom Guajakol aus gelangt man zum Vanillin:
   a) durch Einführung einer Aldehydgruppe bei Behandlung mit Chloroform und Kalilauge;
   b) durch Ueberführung in Guajakolcarbonsäure, Einführung der Aldehydgruppe, Abspaltung der Carboxylgruppe;
   c) durch Ueberführung in Guajakoldicarbonsäure, Behandeln mit Chloroform und Kalilauge, Abspaltung der Ortho-Carboxylgruppe.

*Verfahren zur Darstellung von Vanillin.* D. R.-P. 80498 von Chem. Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Die Salze der aromatischen p-Sulfoderivate des Protocatechualdehyds vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds lassen sich in der m-Stellung methyliren, ohne dass bei dieser Operation eine Abspaltung der Sulfogruppe oder eine Umlagerung stattfindet. Werden die so gebildeten unlöslichen aromatischen Sulfoderivate des Vanillins (z. B. das bei 69—70° schmelzende Benzolsulfovanillin oder das bei 115° schmelzende Toluolsulfovanillin) mit überschüssigem Alkali bis zur Lösung gekocht, so erfolgt eine Spaltung in das Alkalisalz des Vanillins und das Alkalisalz der betreffenden aromatischen Sulfosäure, z. B. benzol- oder toluolsulfosaures Alkali.

*Verfahren zur Darstellung von Homologen des Vanillins.* D. R.-P. No. 81352 für Chem. Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. An Stelle des Halogenmethyls oder des methylschwefelsauren Salzes lässt man die äquivalenten Mengen anderer Halogenalkyle, z. B. Aethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl u. s. w. bezw. anderer alkylschwefelsauren Salze auf die Salze der Ver-

1) Pharm. Centralh. 1895, 721.

bindungen vom Typus des p-Benzolsulfoprocatechualdehyds einwirken und spaltet sodann aus den entstandenen aromatischen Sulfoäthern der Homologen des Vanillins dieses durch Verseifung ab. — Der Protocatechualdehyd-m-aethyläther krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, die bei 78° schmelzen und den specifischen Geruch des Vanillins besitzen.

## 2. *Verbindungen mit zwei oder mehreren Benzolkernen.*

### (Naphtalinverbindungen.)

Ueber *Naphtolreactionen* berichtete Otto Wolff [1]). Bekanntlich lösen sich die Naphtole in spirituöser Kalilauge klar mit grüner Farbe. Wird zu einer solchen, aus β-Naphtol und Liquor Kalii caustici spirit. dargestellten Lösung etwas Chloroform hinzugefügt und die Mischung gelinde bis auf ca. 50° C. erhitzt, so erhält man eine klare dunkelblaue Lösung, welche mit Spiritus und Aether in jedem Verhältniss, mit Wasser nur bis zu gleichen Theilen mischbar ist. Nach Hinzufügen von Salzsäure oder Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction nahm die Flüssigkeit eine schöne rothe Farbe an, welche wieder in die blaue überging, sobald die Lösung schwach alkalisch gemacht war. Beim Hinzufügen der Salzsäure trat eine heftige Erwärmung auf infolge der Wirkung der Säure auf die starke Base, und es fiel ein mikrokrystallinischer Niederschlag von Chlorkalium aus. — Eine wesentlich andere Erscheinung erhält man bei Anwendung wässeriger Kalilauge (oder Natronlauge). Verf. löste etwas β-Naphtol in officineller, 15 %iger Kalilauge unter schwachem Erwärmen, setzte dann etwas Chloroform hinzu und erhitzte bis auf ca. 50° C. Nach dem Erkalten bildete die Mischung zwei Schichten, deren untere wasserhell war und aus Chloroform bestand, deren obere grünblau, mit Wasser mischbar war und beim Erhitzen eine intensiv blaue Farbe annahm. Auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure wurde die obere Schicht milchig trübe in Folge von ausgeschiedenem Naphtol, welches jedoch beim Erhitzen in das Chloroform mit rother Farbe in Lösung ging, während nun die obere Schicht farblos und opalisirend wurde. Auf Zusatz von Lauge bis zur alkalischen Reaction erhält man wieder das alte Farbenbild.

Von einer chemischen Veränderung des Naphtols kann hier wohl kaum zu reden sein, da man nach dem Abdampfen der Mischungen immer wieder aus den Rückständen die Naphtole unverändert zurückgewinnen kann. Das einzige wirksame Princip, welches die Farbenveränderung hervorruft, ist das Chloroform, aber nur bei Gegenwart von Alkohol. Im ersteren Falle, bei Anwendung von spirituöser Kalilauge, ist Weingeist in reicher Menge

---

1) Pharm. Ztg. 1895, 44.

vorhanden, infolge dessen ist hierbei das Farbenspiel auch sehr lebhaft, in letzterem Falle bei Anwendung von wässriger Kalilauge würde man gar keine Farbenreactionen erhalten, wäre nicht im Chloroform selbst Weingeist bis zu 2 %, wie es die Pharm. Germ. ed. III zulässt, enthalten und würde dieses nicht noch in so geringer Menge wirken.

Bei der Aufarbeitung der Rückstände aus der *Benzo-β-naphtoldarstellung* wurde von E. Merck [1]) ein in Alkalien und Alkohol nicht löslicher Körper beobachtet, der, wie die folgende Untersuchung ergab, mit dem von Trzcinsky beschriebenen *Benzal-β-dinaphtyloxyd* identisch ist. Die Laugen wurden zunächst mit überschüssigem Alkali geschüttelt, um Benzoësäure und unverändertes β-Naphtol zu entfernen. Das Ungelöste wurde abfiltriert und wiederholt mit Alkohol ausgekocht, um es vom Benzonaphtol zu befreien. Der jetzt noch verbleibende Rückstand wurde in Chloroform oder besser noch in Benzol gelöst und mit Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Die sich abscheidenden Blättchen schmelzen bei 188—191° C. und besitzen im Uebrigen die Eigenschaften des Benzal-β-dinaphtyloxyds. Die Entstehung des Benzal-β-dinaphtyloxyds bei der Darstellung des Benzonaphtols muss in der Weise erklärt werden, dass das zur Verwendung kommende Benzoylchlorid durch Spuren von Benzaldehyd oder wahrscheinlicher noch von Benzalchlorid verunreinigt ist.

*Alphol (Alphanaphtolsalicylsäureester)* ist ein weisses Pulver, löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen, unlöslich in Wasser; Schmelzpunct bei 83° C. [2]).

*Bismutum naphto-glycerinicum* wird von Szymanski in Bad Neuenahr als Specificum gegen Gonorrhöe angepriesen; die Zusammensetzung und Herstellung des Mittels ist nicht bekannt gegeben [3]).

*Naphtol-Wismut.* Gestützt auf die Erfahrung, dass Naphtol in Verbindung mit einem Wismuthsalz besser genommen wird als Naphtol, empfiehlt Ed. Chaumier [4]) unter obigem Namen ein Präparat, welches aus 26,5 Theilen β-Naphtol und 73,5 Theilen Wismutsubnitrat besteht. Dasselbe löst sich im Darm vollständig auf und schmeckt nicht unangenehm; es bietet demnach die Vortheile des reinen Naphtols ohne dessen Nachtheile und wird auch von Kindern ohne Widerstreben genommen.

*Chrysophansäure.* O. Hesse [5]) bemerkt, dass gegenwärtig im Drogenhandel unter Chrysophansäure das Chrysarobin verstanden wird, welches aber gar keine Chysophansäure enthält. Hesse möchte dagegen nicht nur in der chemischen Litteratur, sondern auch im Verkehr nur die aus der Rhabarberwurzel zu erhaltende

1) Ber. 1895, Jan. 2) Ber. von E. Merck 1895, Jan.: s. auch Jahresber. 1894. 3) Pharm. Centralh. 1895. 63. 4) Congr. de méd. de Bordeaux 1895; durch Pharm. Centralh. 1895. 747. 5) Liebig's Annal. der Chemie 284. 191.

gelbe krystallisirte Substanz verstehen. Zur Darstellung schüttelt man 1 Theil Rhabarberpulver mit 5 Theilen Aether, wiederholt dies mehrmals, destillirt ab und behandelt die hinterbleibenden Rückstände mit wenig Alkohol, nimmt das ungelöste mit Chloroform auf, verdunstet die filtrirte Lösung, erwärmt den Rückstand mit Kaliumcarbonatlösung und krystallisirt das ungelöste aus heissem Alkohol um, bis die „Chrysophansäure" constant bei 178° schmilzt. Sie bildet dann kleine, moosartig aneinander gelagerte Blättchen der Formel $C_{15}H_{10}O_4$, ist durchaus nicht hygroskopisch, löst sich in concentr. Schwefelsäure mit tiefrother Farbe und ist in der Rhabarberwurzel präexistirend vorhanden. Wird Chrysophansäure mit HJ gekocht und das Product aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, so scheidet sich das neu entstandene Chrysophanhydroanthon $C_{15}H_{12}O_3$ in hellgelben, glänzenden Blättchen aus.

*Bismutum chrysophanicum? (Dermol).* Trojescu (s. Jahresber. 1894, 461) beschreibt das Präparat als ein amorphes gelbes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Salpetersäure mit safrangelber, in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Ein von Trojescu bezogenes Muster zeigte ganz andere Eigenschaften. Es bestand nach E. Merck[1]) aus einem gröblichen, gelbbraunen Pulver, in dem schon bei genauerer makroskopischer Prüfung zwei verschiedene Bestandtheile nachgewiesen werden konnten. Ein Theil des Präparates wird von kaltem Alkohol mit rothgelber Farbe gelöst, während ein grauschwarzes Pulver zurückbleibt. Dieselbe Trennung kann man noch leichter mit Chloroform bewirken. 5 g Substanz mit Chloroform ausgezogen, gaben beim Verdunsten 2,4 g eines braunen harzigen Rückstandes (Chrysarobin). Das ungelöste graue Pulver hinterliess beim Glühen 2,4605 g $Bi_2O_3$ (= 44,1 % Bi). Die angegebene Formel $[Bi(C_{15}H_9O_4)_3Bi_2O_3]$ würde 45,5 % Bi enthalten. Dermol ist ein Gemenge von ziemlich unreinem Chrysarobin und Wismuthhydroxyd oder einem Wismuthsalze.

## III. Chinolinbasen.

Den *Nachweis des Chinolins im Braunkohlentheer* hat O. Doebner[2]) geführt. Neben den unter 200° C. siedenden Pyridinbasen enthält der Braunkohlentheer noch höher, bis 300° C. siedende basische Oele, welche bisher noch nicht untersucht sind. Doebner hat nun festgestellt, dass in diesen hochsiedenden Oelen vorzugsweise Chinolinbasen (voraussichtlich neben Pyridinbasen) vorliegen. Ihre Zahl ist offenbar eine sehr grosse. Aus der Fraction 240 bis 250° C. isolirte Doebner Chinolin in ganz reinem Zustande.

*Chinolinrhodanat.* Die von Edinger dargestellten Chinolin-

1) Ber. 1895. Jan. 2) Archiv der Pharmacie 1894, Heft 9.

rhodanate hat A. Müller[1]) auf ihre bakteriologische Wirksamkeit untersucht. Das Resultat der Untersuchung war folgendes: Chinolinbenzylrhodanat, ein gelbes Pulver vom Schmelzp. 98° C. und von schwachem, nicht angenehm aromatischem Geruche; in Wasser wenig, in Alkohol leichter, unter Erwärmen in Glycerin löslich, vernichtet innerhalb 5 Minuten Staphylococcus aureus in 10-, Diphtherie in 3-, Cholera in 1,5-%iger Lösung; innerhalb 24 Stunden Staph. aur. in 1-%iger Lösung. Staph. aur. wird gehemmt in 0,05-, Diphtherie in 0,02-, Cholera in 0,03 %iger Lösung. Thierversuche ergaben, dass 0,3 g pro Kilo subkutan und 0,5 g per os noch gut vertragen wurden; bei 0,75 g per os und 0,5 g subkutan gingen die Thiere zu Grunde. o-Oxychinolinäthylrhodanat, ein gelbes, leichtes Pulver oder grüngelbe prismatische Krystalle vom Schmelzp. 83°, in Wasser und Alkohol löslich, in Glycerin unlöslich, vernichtete Diphtherie in 4-%iger Lösung in 5 Minuten, in 2-%iger Lösung in 30 Minuten. Cholera und Staph. aur. wurden dagegen durch 5%ige Lösung selbst innerhalb 30 Minuten noch nicht getödtet. — Chinolinrhodanat, $C_9H_7N\langle^{H}_{SCN}$, weisse Krystalle vom Schmelzp. 140°, in kaltem Wasser bis zu 3,5 %, in heissem Wasser sehr leicht löslich, vernichtet innerhalb einer Minute Staph. aur. in 3-, Diphtherie in 0,95-, Cholera in 0,3-%iger Lösung. Die Menge, welche per os auf 1 kg Thier noch gut vertragen wird, ist 0,3 g, subkutan 0,1 g. — Edinger (Deutsche med. Wochenschr.) verwendet das Chinolinrhodanat zu Injectionen in die Harnröhre bei Tripper. Das Mittel soll keine Schmerzen hervorrufen, aber stark desinficirend wirken. In kaltem Wasser löst sich das Mittel 1 : 100 auf.

*Verfahren zur Darstellung von Antipyrin* von Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. D. R.-P. 84142. 1-Phenyl-3-methylpyrazolol-5-oxyessigäther (Schmelzpunct 47°), erhalten durch Einwirkung von Chloressigäther auf Phenylmethylpyrazolon oder dessen freie Säure, wird mit der berechneten Menge Jodmethyl und Methylalkohol erhitzt und hierauf durch Behandeln des so erhaltenen Productes mit Alkali in Antipyrin übergeführt.

*Pyrazolin* ist Antipyrin. Unter ersterem Namen wird das letztere („genau dem Antipyrin entsprechend“) jetzt von französischen Fabrikanten angekündigt. (Die französische Pharmakopöe nennt das Antipyrin bekanntlich Analgesin.)

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt für *Antipyrinum* folgende Fassung in Vorschlag.

Tafelförmige, farblose Krystalle von kaum wahrnehmbarem Geruche und bitterem Geschmacke, „die“ bei „111 bis 112°“ schmelzen. 1 Theil Antipyrin löst sich in weniger als 1 Theile kaltem Wasser, in etwa 1 Theile Weingeist, in „1,5“ Theilen Chloroform und in etwa 50 Theilen Aether.

1) Apoth. Ztg. 1895. 450. 2) Ebenda 545.

Die wässerige Lösung des Antipyrins (1 = 100) giebt mit Gerbsäurelösung einen reichlichen weissen „Niederschlag“. 2 cc der wässerigen Antipyrinlösung (1 = 100) werden durch 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün „gefärbt; erhitzt man die Flüssigkeit“ zum Sieden, „fügt noch einen“ Tropfen dieser Säure „hinzu, so färbt sich die Mischung rot“. 2 cc wässeriger Antipyrinlösung (1 = 1000) geben mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure in hellgelb übergeht.

Die wässerige Lösung des Antipyrins (1 = 2) sei neutral, farblos, frei von scharfem Geschmacke und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Antipyrin darf „beim Erhitzen“ einen Rückstand nicht hinterlassen.

Es ist eine Prüfung auf Antifebrin vorgeschlagen gewesen, dieselbe ist aber als entbehrlich erachtet worden. Der Schmelzpunct beider Substanzen ist zwar annähernd der gleiche, ein Gemisch beider hat aber einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunct (vgl. Commentar zum D. A.-B. von Hirsch und Schneider, S. 126; so schmilzt ein Gemenge gleicher Theile Antipyrin und Antifebrin schon bei 45°).

*Antipyrinum amygdalicum* ist die lateinische Benennung für das neue Keuchhustenmittel Tussol (mandelsaures Antipyrin), über welches schon im Jahresber. 1894, 510 berichtet wurde.

Wenn man nach M. C. Schuyten [1]) eine wässerige Jodlösung vorsichtig in eine wässerige Antipyrinlösung eintropfen lässt, so verschwindet beim Schütteln der erst gebildete braune Niederschlag, und die Flüssigkeit färbt sich allmählich citronengelb. Schuyten hat gefunden, dass unter diesen Umständen 1 Mol. Antipyrin 1 Atom Jod binden kann, dass Jodphenyldimethylpyrazolon, also ein Product entsteht, welches dem von Knorr beschriebenen Bromderivat analog zusammengesetzt ist. Es ist nun möglich, die Bildung dieses Körpers in Lösung zur *volumetrischen Bestimmung des Antipyrins* zu benutzen. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge Antipyrin (0,01 bis 0,05 g) in der 1000-fachen Menge Wasser gelöst und mit einer titrirten Jodlösung (nahezu $^1/_{100}$ Mol. in 500 cc Wasser) tropfenweise versetzt, bis die Gelbfärbung auch nach einer Stunde noch deutlich war. Ein neuer Tropfen wird jedesmal erst dann zugefügt, wenn die Gelbfärbung völlig verschwunden ist. Um die Endreaction genau zu erkennen, ist es nöthig, einen Vergleich mit reinem Wasser anzustellen; der letzte Tropfen wird mitgerechnet. Das Gewicht der vorhandenen Antipyrinmenge wird gefunden durch Multiplication der Jodzahl mit der Constante 1,45. Jodstärke ist hierbei nicht als Indicator zu empfehlen.

Ueber das *Verhalten von Antipyrin zu verschiedenen Phenolen* berichten Patin und Dufan [2]). Die Monophenole verbinden sich mit je einem Molekül Antipyrin zu gut krystallisirenden Salzen, von denen das $\beta$-Naphtolantipyrin bei 82—83° und das $\alpha$-Naphtolantipyrin bei 56—58° schmilzt. — Die Diphenole Hydrochinon

1) Pharm. Centralh. 1895. 690. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. durch Pharm. Ztg. 1895.

und Brenzkatechin verbinden sich mit je zwei Molekülen, das Resorcin aber nur mit einem Molekül Antipyrin. — Die Triphenole Pyrogallol und Phloroglucin verbinden sich ebenfalls nur mit einem Molekül Antipyrin. — Die so erhaltenen Körper sind nicht als Doppelsalze, sondern als wirkliche chemische Verbindungen aufzufassen, von denen einige allerdings sehr leicht zersetzlich sein sollen. Die Vereinigung geht durch Bindung eines Phenolhydroxyls mit einem fünfwerthig gewordenen Stickstoffatom vor sich. — Bezüglich der *Einwirkung von Säuren auf Antipyrin* sagen die Verfasser, dass nur einige organische Säuren beständige Antipyrinsalze bilden. Das sogenannte *Antipyrinvalerat* soll weiter Nichts sein, als mit Valeriansäure verunreinigtes Antipyrin.

Zur *Identitätsprüfung des Migränins* bemerken G. u. R. Fritz [1]), dass es sich vom Antipyrin dadurch unterscheidet, dass seine Lösung auf Zusatz von Natriumnitritlösung schon ohne Säurezusatz (weil das Migränin freie Citronensäure enthält) eine schwach grünliche Färbung annimmt.

Ueber die *Zusammensetzung des Salipyrins* machte C. Escherich [2]) eine interessante Mittheilung. Derselbe fand, dass sich das Salz in einer Mischung von wenig Aether und Wasser vollständig löste, während es sowohl von Wasser, als auch von Aether allein sehr viel zur Lösung gebraucht. Es bilden sich zwei Schichten, deren untere wässerige die Reactionen des Antipyrins, die obere die der Salicylsäure zeigte. Escherich ist deshalb der Meinung, dass man das Salipyrin nicht als ein Salz, sondern als eine Mischung zu betrachten habe.

*Salazolon und Salipyrazolin* sind nach der Rundschau neuerdings aufgekommene überflüssige Synonyme für Salipyrin.

*Antipyrinsalol* wird erhalten, indem gleiche Theile Antipyrin und Salol bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen werden. Es entsteht eine klare, leicht bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche beim Auskühlen wieder erstarrt. Um dies zu verhindern, wird dieselbe weiter erhitzt, bis sie sich deutlich bräunt, dann ist das Präparat fertig zum Gebrauch. Nach Labadie-Lagrade ist dieses Präparat ein ausgezeichnetes Antisepticum und Haemostaticum bei uterinen Blutungen (Haemorrhagie), wo es sofort und sicher wirkt. Angewendet wird das Mittel in Form von Baumwolletampons, welche damit getränkt und mittels eines Spekulums eingeführt werden [3]).

*Acetamidoantipyrin.* Mittels Salpetersäure verwandelt sich Antipyrin in Nitroantipyrin, aus welchem durch Zink und Essigsäure Amidoantipyrin entsteht. Dieses letztere geht durch Erwärmen mit einer Mischung aus Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in Acetamidoantipyrin über, das gelbe bei 109° schmel-

1) Pharm. Post 1895 durch Pharm. Centralh. 1895. 211. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895. 462. 3) Durch Pharm. Ztg. 1895. 669.

zende Krystalle darstellt, die in Wasser und Alkohol löslich sind und als Antipyrèticum empfohlen werden [1]).

*Ferropyrin (Antipyrinum cum Ferro)* wird als eine aus 3 Mol. Antipyrin und 1 Mol. Eisenchlorid bestehende Verbindung von der chemischen Fabrik von Knoll & Co. in Ludwigshafen dargestellt. Es findet bei Anaemie, Chlorose, Migräne, Neuralgien etc. Verwendung, ist frei von Aetzwirkung und nicht hygroskopisch wie das Sesquichlorid. Das Ferropyrin kommt als orangerothes Pulver in den Handel, es enthält gemäss der Formel $(C_{11}H_{12}N_2O)_3 Fe_2Cl_6$ Antipyrin 64, Eisen 12, Chlor 24 %. Eine einfache *Darstellungsweise für das Ferropyrin* giebt Bettink [2]) bekannt. Er löst 5,6 g Antipyrin unter gelindem Erwärmen in 10 cc Spiritus und setzt dann 20 cc Aether hinzu. Andererseits mischt er 7,2 g Liquor Ferri sesquichlor. (Pharm. Nederl.) mit 10 cc Spiritus und fügt den grössten Theil dieser Flüssigkeit unter Umrühren in dünnem Strahl der Antipyrinlösung zu. Der letzte Theil der Eisenchloridlösung wird vorsichtig tropfenweise zugesetzt und zwar nur so lange, als ein jeder Tropfen noch einen Niederschlag erzeugt. Der auf diese Weise erhaltene gelbrothe Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, abtropfen lassen, mit ca. 20 cc Aether nachgewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Man erhält aus den oben genannten Mengen 9,8 g eines orangerothen, trocknen Pulvers, welches sich in 5 Th. kaltem, jedoch erst in 9 Th. kochendem Wasser auflöst. Beim Erhitzen trüben sich die wässrigen Lösungen und scheiden rubinrothe Blättchen ab, welche bei 220—225° schmelzen, in Alkohol und Benzol löslich, in Aether aber fast vollständig unlöslich sind. Durch Alkalien und durch Ammoniak wird aus Ferropyrin Eisenhydroxyd ausgeschieden. Am haltbarsten sind schwach saure Lösungen des Salzes. — Zur Untersuchung auf die Reinheit des Präparates empfiehlt Bettink, dasselbe in 8 Theilen kalten Wassers aufzulösen und von den sich beim Kochen dieser Lösung ausscheidenden Krystallblättchen den Schmelzpunct zu bestimmen. Eine Lösung von Ferropyrin in Wasser 1 : 100 muss klar sein und darf kein Eisenhydroxyd abscheiden. Diese Lösung soll nach Ausfällung des Eisens mittels Ammoniak ein Filtrat geben, welches, auf 10 cc eingedampft, dann mit 30 cc Natronlauge (33 %) gemischt, nach wiederholtem Ausschütteln mit warmem Benzol aus letzterem beim Verdampfen mindestens 0,6 g bei 113° schmelzendes Antipyrin abscheiden.

Aus Mittheilungen von F. Hasse [3]) über *Ferropyrin* sind folgende Eigenschaften desselben nachzufügen: Die wässrige Lösung zeigt blutrothe Farbe, welche auch bei starker Verdünnung sichtbar ist. Wirft man geringe Mengen des Pulvers in viel Wasser, so tritt fast farblose Lösung ein, ein Zusatz von Antipyrin

1) Pharm. Centralh. 1895. 510. 2) Pharm. Centralh. 1895. 510.
3) Nederl, Tijdschr. voor Pharm. durch Pharm. Ztg. 1895. 282.
3) Pharm. Centralh. 1895, 59.

stellt die Farbe wieder her. Durch Chlorbestimmung wurde die Stabilität der Verbindung festgestellt, welche Eigenschaft vielleicht eine Anwendung von Ferropyrinwatte empfiehlt. Aus Holzgeist, in dem es sich kalt löst, lässt es sich in orangerothen, glänzenden Blättchen erhalten. In Alkohol und Benzol ist es löslich, in Aether fast unlöslich.

Hedderich[1]) verbreitet sich über die *blutstillenden Eigenschaften des Ferripyrins*, welches von den Höchster Farbwerken fabrikmässig dargestellt wird. Dasselbe soll eine Doppelverbindung von Eisenchlorid und Antipyrin von der Formel $Fe_2Cl_6 . 3(C_{11}H_{12}N_2O)$ sein und bildet ein orangefarbenes feines Pulver, welches sich in kaltem Wasser mit dunkelrother Farbe leicht löst. Es wird in 20 %iger Lösung zum Tamponniren blutender Wunden angewendet und besitzt dann vor Eisenchloridlösungen den Vortheil, dass es nicht wie dieses ätzend wirkt und Schorfbildung erzeugt. Besonders bei Anwendung auf die Nasenschleimhaut soll sich das Mittel gut bewährt haben. Es soll auch in Pulverform zum Aufstreuen verwendet werden können. Innerlich zu 0,5 g gegeben, verspricht man sich Erfolg bei Magenblutungen und in 1—1,5%ig. Lösungen kann es vielleicht bei Gonorrhöe von Wirksamkeit sein.

Da es sich bei dem *Ferropyrin* und *Ferripyrin* anscheinend um dasselbe Präparat handelt, so muss die doppelte Benennung als unzweckmässig und unhaltbar bezeichnet werden. Knoll u. Co. theilen mit, dass der Name Ferropyrin für die Eisenchloridverbindung des Antipyrins schon seit etwa vier Jahren (in der Schweiz) in Gebrauch ist und dass W. Cubasch durch die erzielten guten Erfolge veranlasst wurde, der genannten Firma die Darstellung im Grossen zu übertragen. Abgesehen davon, dass „Ferropyrin" wohllautender klingt wie „Ferripyrin", soll die Benennung nicht die chemische Zusammensetzung atomistisch, sondern nur allgemein das Verbundensein von Eisen mit Antipyrin ausdrücken, und diese Benennung kann bei pharmaceutischen Präparaten, welche Eisen auch in der Oxydstufe ähnlich verbunden enthalten, z. B. Ferro-Ammon. citric., Ferro-Chininum citric., Ferro-Kalium tartaric. etc., als üblich gelten. Aus diesen Gründen und zu Folge des schon länger eingeführten Gebrauchs wurde der Name Ferropyrin, für welchen auch im Auslande Namensschutz besteht, beibehalten. — Seitens der Höchster Farbwerke wurde das Mittel unter dem Namen Ferripyrin als Stypticum zur Prüfung empfohlen. Dem Anschein nach liegen für dasselbe Präparat zwei von einander unabhängige Beobachtungen vor, über deren Werth weitere Untersuchungen zu entscheiden haben werden[2]).

*Darstellung von Pyrazolderivaten aus β-Diketonen oder β-Ketoaldehyden der Fettreihe mit Hydrazin.* D. R.-P. No. 74619 für L. Knorr in Jena. β-Diketone und β-Ketoaldehyde condensiren sich mit Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalzen zu Pyrazolderivaten.

---

1) Münch. Med. Wochenschr. 1895 No. 1. 2) Pharm. Centralh. 1895, 135.

Die Methylpyrazolcarbonsäure liefert bei der Destillation Methylpyrazol und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyrazoldicarbonsäure, welche durch langsame Destillation glatt in 2 Mol. Kohlensäure und Pyrazol zerfällt. Das Methylpyrazol lässt sich durch Oxydation in Pyrazolmonocarbonsäure überführen, welche bei der Destillation ebenfalls leicht in Kohlensäure und Pyrazol zerfällt. Die genannten Condensationsproducte sollen zu medicinischen Zwecken und zur Herstellung des freien Pyrazols Verwendung finden.

*Darstellung von Pyrazolderivaten.* D. R.-P. 79086 für Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Die Aethoxymethylen- und Oxymethylenabkömmlinge können mit Phenylhydrazin leicht und glatt zu Pyrazolabkömmlingen verbunden werden. So wird aus Aethoxymethylenacetessigäther und Phenylhydrazin der 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäureäther erzeugt, eine krystallinische Verbindung vom Schmelzpunct 54 bis 56°.

Eine *Farbenreaction des Carbazols* hat Carrara[1]) angegeben. Erhitzt man 1 Mol. Salicylaldehyd mit 2 Mol. Carbazol wenige Minuten auf dem Wasserbade mit ihrer doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine tiefblauviolett gefärbte Substanz, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, über deren Natur aber noch nichts Sicheres ermittelt wurde.

*Dijodcarbazol,* ein von Alex. Classen dargestelltes Präparat, soll stark antiseptische Eigenschaften haben. Die Darstellung erfolgt in der Weise, dass Carbazollösungen in der Siedehitze mit Jod unter Zusatz eines die frei werdende Jodwasserstoffsäure bindenden Mittels behandelt werden. Das Präparat ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Benzol, Aether, heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Aus letzterem krystallisirt es in gelben, bei 184° schmelzenden, geruchlosen Blättchen. Beim Erwärmen für sich oder mit Schwefelsäure scheidet es Jod ab[2]).

Ueber das *Loretin und die Art seiner Wirkung;* von Ad. Claus[3]). Was die *antiseptische Wirkungsweise des Loretins* bei der Wundbehandlung u. s. w. anbetrifft, so wird man für diese zu einer richtigen Anschauung jedenfalls nur dann gelangen können, wenn man dieselbe aus den chemischen Eigenschaften des Loretins herleitet. In dieser Beziehung ist die Thatsache entscheidend, dass das Loretin unter dem Einfluss des Sonnenlichtes oder einer Temperatur von etwa 100° C. nur bei Gegenwart von Wasser Zersetzung unter Jodentwicklung erleidet; allein diese Zersetzung besteht nicht etwa in einer directen unmittelbaren Abspaltung von freiem Jod, sondern unter den oben präcisirten Bedingungen findet zwischen dem Loretin und dem Wasser eine sogenannte doppelte Umsetzung statt, infolge deren Jodwasserstoff entsteht; und erst dieser primär entstandene Jodwasserstoff setzt

1) Durch Ber. d. D. chem. Ges. 1895, Ref. 2) Durch Pharm. Ztg. 1895, 546. 3) Münch. Med. Wochenschr. 1895 No. 10.

sich in secundärer Reaction mit unverändertem Loretin unter Bildung von freiem Jod um. Wie man sieht, zu denjenigen Jodpräparaten, welche am Sonnenlicht oder bei gelinder Temperatursteigerung Jod einfach abspalten, gehört das Loretin nicht: Um für Loretin einen derartigen Zerfall des Moleküls unter Abscheidung von freiem Jod zu veranlassen, ist schon Erhitzen über 200° C. nöthig! Ganz in entsprechender Weise nun, wie mit Wasser unter dem Einfluss des Sonnenlichts etc. geht das Loretin, wenn es mit den Eiterzellen, mit Bacterien und anderen in Zersetzung befindlichen Materien in Berührung kommt, mit der chemischen Substanz derselben doppelte Umsetzung ein; da aber hierbei eine Bildung von Jodwasserstoff nicht eintritt, so kann auch Abscheidung von freiem Jod nicht erfolgen, sondern der ganze Jodgehalt des zur antiseptischen Wirkung gekommenen, also zersetzten, Loretins befindet sich in Gestalt irgend welcher, bis jetzt noch nicht bekannter, chemischer Verbindung als Bestandtheil in dem durch das Loretin erzeugten Schorf.

*Ortho-Tolypyrin*, von J. D. Riedel[1]) neu in den Handel gebracht, ist Ortho-Tolyldimethylpyrazolon. In der Wirkung gleicht dasselbe dem bekannten Tolypyrin (Para-Tolyldimethylpyrazolon).

*Thallinum perjodatum* (Thallinum perjodosulfuricum) ist ein schwarzer krystallinischer, in Alkohol löslicher Körper. Mortimer Granville hat vorgeschlagen, das Carcinom mit Thallinperjodat in Verbindung mit Moschus bez. Pilocarpin zu behandeln, da er von dieser Behandlungsweise seit Jahren die besten Resultate gesehen habe[2]).

*Darstellung im Benzolkern jodirter und hydroxylirter Chinoline.* D. R.-P. 78880 für Ad. Claus in Freiburg i. B. Lässt man in ein Gemisch von 1 Mol. p-Oxychinolin, 1 Mol. Kalihydrat, 1 Mol. Jodkalium, einer 2 Atomen wirksamen Chlors entsprechenden Menge Chlorkalk und so viel Wasser, dass nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade und Wiedererkalten ein dicker, röthlichgelber Brei resultirt, unter Eiskühlung und lebhaftem Umrühren 2 Mol. Chlorwasserstoff in Form von 5%iger Salzsäure einfliessen, so scheidet sich das ana-Jod-p-Oxychinolin in Form seines Kalksalzes aus. Der Körper selbst ist ein zartes hellgelbes oder fast farbloses Krystallpulver, schmilzt bei 195°, ist in Wasser unlöslich und krystallisirt am besten aus Eisessig; es bildet verhältnissmässig leicht ein salzsaures Salz, das aus heissem Wasser in gelben Blättchen oder körnigen Krystallen krystallisirt. — o-Oxychinolin in der gleichen Weise behandelt, bildet fast ausschliesslich ein Dijodderivat, das ana-meta-Dijod-o-Oxychinolin, welches am besten mit Hülfe seines in Salzsäure schwer löslichen salzsauren Salzes gereinigt wird; das Dijod-o-Oxychinolin, ein schwach gelb oder etwas grünlich gefärbtes lockeres Pulver, zersetzt sich gegen 205 bis 215° C. Beide Jodpräparate zeichnen sich durch für die Heilkunde werthvolle Eigenschaften aus.

1) Pharm. Centralh. 1895, 120. 2) Ber. v. E. Merck 1895, Jan.

*Darstellung von p-Amido-γ-Phenylchinolin und p-Amido-γ-Phenylchinaldin.* D. R.-P. No. 79385 für Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. γ-Phenylchinolin bez. γ-Phenylchinaldin werden reducirt. Die so entstandenen secundären Basen werden durch Behandlung mit Natriumnitrit in die Nitrosamine übergeführt, diese sodann durch Behandlung mit Säure in die p-Nitroverbindungen und die letzteren weiterhin durch Kochen mit Säuren in p-Amido-γ-Phenylchinolin bez. -Chinaldin umgelagert. Das vermittelst seines in Alkohol schwer löslichen Sulfats oder Pikrats zu reinigende p-Amido-γ-Phenylchinolin krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunct 205°. Die ätherische Lösung der Base fluoreszirt blau. Das p-Amido-γ-Phenylchinaldin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkohol, Chloroform u. s. w. und krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunct 183°. Beide Basen sollen selbst und in weiteren Umwandlungsproducten als Heilmittel Verwendung finden.

*Darstellung der drei isomeren γ-Phenolchinoline.* D. R.-P. No. 79173 für Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Das Anilid des p-Methoxybenzoylacetons condensirt sich beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure zu zwei Sulfosäuren des γ-p-Methoxyphenylchinaldins, von denen die eine in überwiegender Menge entstehende nach ihrer Umwandlung in die Benzylidenverbindung durch Oxydation mit Permanganat in die Sulfosäure der γ-p-Methoxyphenylchinolin-α-Carbonsäure übergeht; durch längeres Erhitzen dieser mit Bromwasserstoffsäure erhält man die γ-p-Phenolchinolincarbonsäure und hieraus durch Schmelzen bei einer Temperatur von 250° das aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunct 243° krystallisirende γ-p-Phenolchinolin. Zur Darstellung des γ-m- und γ-o-Phenolchinolins wird in derselben Weise verfahren, indem man hier von dem Anilid des m- bez. o-Methoxybenzoylacetons ausgeht. Man erhält so das γ-m-Phenolchinolin. Das γ-o-Phenolchinolin schmilzt bei 207—208° und ist identisch mit dem Abbauproduct des Apocinchen. Zur Darstellung der drei isomeren γ-Phenolchinoline kann man auch von den entsprechenden Aethoxybenzoylacetonen ausgehen.

Das von E. Ostermayer[1]) dargestellte *Chinotoxin,* ein Methylsulfat des Dichinolylins, erinnert im Aussehen und in den sonstigen physikalischen Eigenschaften auffallend an die des Chininsulfats, ja selbst seine empirische Zusammensetzung stimmt mit der des sauren Sulfats des Chinins überein. Frisch dargestellt ist die Verbindung diesem zum Verwechseln ähnlich, seine Lösungen schmecken genau so bitter und fluoresciren ebenfalls blau, auch färben sich die anfangs schneeweissen feinen Nadeln am

1) Pharm. Ztg 1895, 813.

Licht gelb, allerdings etwas schneller; dagegen färbt sich die Verbindung mit Alkalien blutroth. Versuche, welche von Hoppe-Seyler an Thieren angestellt wurden, ergaben, dass das Chinotoxin fast genau wie das Curare wirkt, nämlich auf die peripherischen Nerven. Da das Chinotoxin sich leicht dosiren lässt und neben der ausserordentlichen Aehnlichkeit in der Wirkung mit Curare keine sonstigen wesentlichen Nebenwirkungen zeigt, so eignet es sich wohl als Ersatzmittel für Curare.

E. Ostermayer[1]) ist es gelungen, aus dem Dianisidin vermittelst Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure eine neue Base zu erhalten, die zwar noch nicht analysirt, aber ohne Zweifel ein Dioxymethyldichinolylin ist. Dieselbe hat den Vorzug vor der entsprechenden, bereits erwähnten Dioxäthylverbindung, dass sie weit beständiger ist. Dieselbe schmilzt oberhalb 240°, krystallisirt in prächtigen prismatischen Nadeln aus Alkohol, ihre sauren Salze sind schwer löslich in Wasser und Alkohol. Das neutrale salpetersaure Salz ist fast ganz unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Während die freie Base farblos ist, sind die Salze sehr schön gelb gefärbt, sie verleugnen somit nicht ihre Oxychinolinnatur. Die Lösungen der freien Base in Toluol zeigen blaue Fluorescenz. Die physiologische Wirkung dieser vom Verfasser *Anisitoxin* genannten neuen Base weicht von der des Chinotoxins ab.

## IV. Aetherische Oele und Riechstoffe.

*Aetherische Oele aus frischen Pflanzentheilen.* Von grosser practischer Bedeutung sind die von Schimmel u. Co.[2]) in Angriff genommenen Anbauversuche verschiedener Pflanzen in Miltitz, die zur Gewinnung ätherischer Oele benutzt werden. Und zwar haben Schimmel u. Co. in vielen Fällen das *frische* Pflanzen- bezw. Blüthenmaterial zur Destillation benutzt und hierbei ätherische Oele erhalten, die ein vortheilhaft abweichendes Verhalten von denjenigen zeigten, zu deren Darstellung getrocknetes Pflanzenmaterial in Anwendung kam. Das gilt besonders von Pfefferminzöl. Um die Unterschiede der Destillate aus grünem und trocknem Material zu zeigen, geben wir nachfolgend die physikalischen Constanten beider Destillate an. Die specifischen Gewichte beziehen sich auf 15° C. und die Bestimmung der optischen Drehung auf eine Rohrlänge von 100 mm und etwa 15 bis 17° C. Die Untersuchungen der Oele aus den grünen Pflanzentheilen umfassen die Jahre 1892—1894, das Material stammt aus Miltitz und Thüringen, bei dem Kalmus aus Sachsen; die Untersuchungen der Oele aus den trocknen Pflanzentheilen reichen der Zeit nach weiter zurück, Herkunft des Materials war Sachsen, Thüringen und Frankreich. Nur Beobachtungen an eigenen Destillaten sind hier angeführt.

1) Pharm. Ztg 1895, 813. 2) Ber. 1895, April.

Destillat aus grüner Angelicawurzel: spec. Gew. 0,857 bis 0,866,

Destillat aus trockner Wurzel: spec. Gew. 0,876 bis 0,902.

Die Oele aus getrockneter Wurzel haben also durchgehends ein höheres specifisches Gewicht, und zwar steigt es mit der Lagerzeit der Wurzel.

Destillat aus grüner Liebstockwurzel: spec. Gew. 1,002 bis 1,035,

Destillat aus trockner Wurzel: spec. Gew. 1,039 bis 1,04.

Die Unterschiede beider Destillate sind bei der Liebstockwurzel durch das specifische Gewicht nur wenig gekennzeichnet, um so auffallender zeigen sie sich aber bei der Destillation selbst. Wird trockne Liebstockwurzel destillirt, so erscheint mit dem Oel, vom Beginn der Destillation an, besonders aber gegen deren Ende, eine gelbe klebrige harzige Materie, die sich im Ausflussrohr des Kühlers und im Trichter der Vorlage ansetzt, der Hauptmenge nach aber im Oel gelöst bleibt. Bei der Destillation von grüner Wurzel ist von diesem Harz kaum etwas zu merken. Ist die Wurzel ganz frisch geerntet, so tritt dieser gelbe Harzbelag überhaupt nicht auf. Wird ein aus grüner Wurzel erhaltenes Oel rectificirt, so ist fast das ganze Oel flüchtig. Oel aus trockner Wurzel hinterlässt dagegen grosse Mengen von Harz.

Destillat aus grüner Kalmuswurzel: spec. Gew. 0,962 bis 0,968, optische Drehung + 20° bis + 31°,

Destillat aus trockner Wurzel: spec. Gew. 0,963 bis 0,978, optische Drehung + 15° bis + 20°.

Oel aus grüner Wurzel ist um 15 % in 50 %igem Sprit leichter löslich als das aus trockner Wurzel. Die Löslichkeit geht mit dem Alter des Oeles zurück.

Destillat aus grünem Estragonkraut: spec. Gew. 0,918 bis 0,934, optische Drehung + 2° bis + 4°,

Destillat aus trocknem Kraut: spec. Gew. 0,890 bis 0,923, optische Drehung + 5° bis + 8°.

In den Zahlen für die optische Drehung sind die Unterschiede erkennbar, die specifischen Gewichte dagegen bringen sie nicht zum Ausdruck. Die aus grünem, vollständig frischem Material erhaltenen Oele von Estragonkraut, Liebstock-, Angelica- und Kalmuswurzel sind heller in der Farbe, reiner im Geruch und Geschmack und harzärmer als die gleichen Destillate aus getrocknetem Material. Die Zukunft der Destillation ätherischer Oele liegt in der Verarbeitung der Materialien in frischem, grünem Zustande.

*Reactionen ätherischer Oele* [1]. Beim Erhitzen von 2 cc einer Mischung von gleichen Raumtheilen Bleiessig und Ammoniak und 10 Tropfen folgender ätherischer Oele entseht nebenstehende Färbung bezw. Fällung:

---

1) Nord. farm. Tidskr.; durch Pharm. Centralh. 1895, 411.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oleum Anisi . . . | weiss. | Oleum Lavandulae . | hellgelb. |
| „ Bergamottae | hellgelb. | „ Macidis . . | „ |
| „ Cajeputi . . | „ | „ Menthae pip. . | „ |
| „ Carvi . . . | goldgelb. | „ Rosmarini . | goldgelb. |
| „ Caryophyllorum . . | hellgelb. | „ Terebinth. crud. und depur. | rothbraun |
| „ Cassiae . . | „ | „ Thymi . . . | hellgelb. |
| „ Citri . . . | goldgelb. | „ Valerianae . | „ |
| „ Foeniculi . | weiss. | | |

Ueber die *Oxydation von Terpenen und ätherischen Oelen durch die Luft* berichtete C. T. Kingzett [1]). Bei der Oxydation eines Terpens in Gegenwart von Wasser durch die Luft, oder beim Schütteln eines oxydirten Oels fand sich in der wässerigen Flüssigkeit stets Wasserstoffsuperoxyd und hinterblieb nach dem Verdampfen jener eine bei gewöhnlicher Temperatur pechartige bitter schmeckende Substanz, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ entsprach. Destillirt man den Körper mit verdünnter Schwefelsäure, so scheint er etwas Cymol zu bilden. Oxydirt man russisches Terpentinöl in der Gegenwart von Wasser und destillirt, so geht eine kleine Menge hellgelben, gefärbten Oeles über, welches beim Stehen dunkelt und einen an Thymol erinnernden Geruch zeigt. Von 25 l Flüssigkeit erhielt man nur 20 g dieses Oeles, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{14}O$ sehr nahe kommt. Zwischen 180 bis 205° ging von dem vorher, über Chlorkalium getrockneten Oele nur ein Theil über; es hinterblieb ein klebriger Rückstand. Dampft man oxydirtes russisches Terpentinöl über dem Wasserbade ab, trocknet den Rückstand bei 100°, so erhält man eine dunkelbraune, durchscheinende Masse, die beim Erkalten hart und spröde wird und die ungefähre Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$ hat. Andere Oele geben ähnliche Resultate. Kingzett glaubt, dass durch die Oxydation der Luft die Terpengruppe nicht zerstört wird. Essigsäure tritt nur auf, wenn die Oxydation in Gegenwart von Wasser erfolgt, keineswegs bei der Oxydation trockener Oele.

*Angelicaöl.* Das aus den frischen, dicken Wurzelknollen destillirte Oel enthält nach H. Haensel [2]) mehr sauerstoffhaltige Bestandtheile als das aus den schwachen Ausläufern und den Saugwurzeln destillirte. Dieselbe Erscheinung kann man auch bei anderen Wurzeln beobachten. — Aus den weiteren Mittheilungen von H. Haensel ist zu ersehen, dass im Polarisationsapparate bei höherem specifischen Gewicht des Angelicaöles die Drehung nach rechts wesentlich geringer ist als bei niederem, während die Refractometerzahl umgekehrt steigt, der Brechungsindex dagegen ziemlich unverändert bleibt. Das terpenfreie Angelicaöl besitzt ein specifisches Gewicht von 0,9475 bei 15° C., polarisirt — 13,2,

1) Chem. News 1894, Vol. 69, 143. 2) Berichte 1895, 1. u. 2 Vierteljahr.

zeigt einen Brechungsindex von 1,4862 und eine Refractometerzahl von 93,9 bei 21,5 C.

*Angelicaöl* aus frischer, ungetrockneter Wurzel ist von dem gewöhnlichen Oel aus trockener Wurzel wesentlich verschieden. Die Farbe ist hell weingelb und der Geruch so frisch und rein wie die grüne Wurzel selbst. Schimmel u. Co.[1]) haben auch *grünes Angelicakraut* (Blätter und Blüthenschäfte vor Ansatz der Blüthe) destillirt. Das Oel hat etwas andere Beschaffenheit als das Wurzel-Oel. Der Geruch ist gleich oder wenigstens ähnlich, aber wie es scheint ist das Mengenverhältniss der Bestandtheile verschieden. Specifisches Gewicht des Oels bei 15° ist 0,886 und opt. Dreh. + 20° 25′ bei 100 mm, während die physikalischen Constanten bei dem Wurzel-Oel 0,863—0,918 und 25—31° sind. Die Ausbeute des Krautes betrug 0,09 %.

*Anisöl.* Ueber die *Löslichkeit des Anethols in Spiritus verschiedener Stärke* bei 20° geben Schimmel u. Co.[2]) folgende Tabelle:

In einem Liter Spiritus von

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | Vol.-% sind |
| 0,12 | 0,2 | 0,32 | 0,86 | 2,3 | g Anethol löslich. |

Umney[3]) bestätigt seine frühere Angabe, dass das in englischen Apotheken vorhandene *Anisöl* sämmtlich Sternanisöl ist, das durch die gelbliche oder bräunliche Färbung, die eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoffgas in Alkohol damit giebt, leicht von dem bei der gleichen Reaction Blaufärbung gebenden Oele von Pimpinella Anisum unterschieden werden kann. Der Anetholgehalt beider Oele beträgt nach Umney 80—85 %.

Hell und Gärtner[4]) haben die *Einwirkung des Broms auf Anethol* studirt und dabei gefunden, dass unter Umständen in den Anisölen noch ein anderes Anethol vorkomme.

Schimmel u. Co.[5]) bestätigen diese Auffassung; nach ihrer Ueberzeugung enthalten sowohl *Anisöl* (Pimpinella Anisum) als auch *Sternanisöl* (Illicium anisatum) neben Anethol auch Methylchavicol $C_6H_4{OCH_3 \atop CH_2.CH:CH_2}$. Wird nämlich Anisöl oder Sternanisöl durch Ausfrieren im Kältegemisch möglichst vom krystallisirenden Anethol befreit, so hinterbleibt ein dünnflüssiges Oel, welches durch Kochen mit alkoholischem Kali (Eykman's Verfahren) auffallende Veränderungen erleidet: Die Siedetemperatur steigt, der Brechungsexponent wird beträchtlich erhöht und man erhält beim Abkühlen von Neuem grosse Mengen des schön krystallisirenden Anethols. Obgleich es noch nicht gelungen ist, das Methylchavicol aus den Anisölen rein darzustellen, so erscheint Sch. u. Co. doch dessen Anwesenheit nach dem eben angedeuteten Verhalten des flüssigen Antheils dieser Oele zweifellos.

1) Ber. 1895, April S. 10. 2) ebenda Oct. S. 5. 3) Pharm. Journ. Transact. 1895, April 27. 947. 4) Journ. f. pr. Chem. N.F. 51, 424. 5) Ber. 1895, Oct. S. 6.

*Bärenklau-Oel* ist von Schimmel u. Co.[1]) aus den Früchten mit Dolden von Heracleum sphondylium L. destillirt. Die Ausbeute ist 0,85 %. Spec. Gew. 0,8768. Drehungswinkel (100 mm) bei 16° = + 0° 15′. Verseifungszahl 280. Das Oel besteht nach den Untersuchungen von Zincke hauptsächlich aus Essigsäureoctylester.

*Bayöl.* Die Untersuchung dieses Oeles durch Mittmann (Arch. d. Pharm. 1889, 529) hatte Pinen, Dipenten, Diterperen, Eugenol und etwas Methyleugenol ergeben. Durch eine von Power und Kleber[2]) ausgeführte Untersuchung wurden dagegen folgende Bestandtheile im Bayöl, nach ihrem Mengenverhältniss geordnet, nachgewiesen: Eugenol, Myrcen, Chavicol, Methyleugenol, Methylchavicol, Phellandren, Citral. Das Myrcen ist ein neuer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher sich bei Zutritt von Luft und Licht sehr leicht polymerisirt und dann ein dickes Oel bildet. Kaliumpermanganat greift den Kohlenwasserstoff leicht unter Bildung von Bernsteinsäure an. In der Hoffnung einen Alkohol der Formel $C_{10}H_{18}O$ zu erhalten, wurde das Myrcen mit Eisessig und Schwefelsäure bei 40° digerirt. Die Verfasser erhielten ein lavendelartig riechendes Oel, welches nach dem Verseifen und der darauffolgenden fractionirten Destillation neben etwas unverändertem Myrcen, Dipenten (Schmelzpunct des Tetrabromids 124°) und einen Körper von dem charakteristischen Geruch des Linalools lieferte. Zum Nachweis desselben wurde dieser oxydirt und daraus ein Product gewonnen, welches durch Ueberführung in die Citryl-β-naphtocinchoninsäure als Citral erkannt wurde. Das Myrcen steht also im selben Verhältniss zum Linalool wie das Kamphen zu Isoborneol oder wie Pinen und Dipenten zum Terpineol. — Den Gehalt an Phenolen (Eugenol etc.), der zwischen 60 und 65 % schwankt, kann man annähernd auf folgende Weise bestimmen. In ein kleines Kölbchen bringt man mit einer Pipette 10 cc des Oeles, schüttelt es mit einer hinreichenden Menge starker Kalilauge gehörig durch und setzt dem nach und nach so viel Wasser zu, dass das im Alkali nicht lösliche Oel in den Hals des Kölbchens steigt, an dessen Scala man die Menge ablesen kann. — Nach der oben erwähnten Untersuchung von Power und Kleber enthält das Bayöl kein Pinen (welches Mittmann gefunden zu haben glaubte). Diese Thatsache kann im Verein mit dem specifischen Gewicht zur *Entdeckung von Terpentinöl* benutzt werden. Wenn beispielsweise von 10 cc Oel in einem Fractionskölbchen 1 cc langsam abdestillirt wird, so wird hierin die grösste Menge des etwa vorhandenen Pinens enthalten sein. Zum Nachweise mischt man dies mit 1 cc Amylnitrit und 2 cc Eisessig und setzt dann tropfenweise und unter Umschütteln, während das Ganze im Kältegemisch gut abgekühlt wird, von einem Gemisch aus gleichen Theilen Salzsäure und Eisessig so lange hinzu, als noch eine Blaufärbung ent-

1) Ber. 1895, Oct. S. 21. 2) Pharm. Rundsch. New-York 1895, 60; Ber. von Schimmel u. Co. 1895, April S. 11.

steht. Bei Anwesenheit von Pinen bildet sich ein weisser Niederschlag von Pinennitrosochlorid. Schimmel u. Co. haben gefunden, dass auf diese Weise noch 10 % Pinen im Bayöl entdeckt werden können.

Das *Bayöl des englischen Handels* zeigt grosse Differenzen seines specifischen Gewichtes und Eugenolgehaltes; die beste von Umney [1]) geprüfte Sorte hatte ein spec. Gew. von 0,981 und einen Eugenolgehalt bezw. Gehalt an Phenolen von 62,5 %. Bei vier Sorten unverfälschten Oeles schwankte das spec. Gew. zwischen 0,942 und 0,981 und der Gehalt an Eugenol zwischen 34 und 62 %.

Als Vorprobe bei der *Untersuchung des Bergamottöles* hatten Schimmel u. Co. [2]) die Bestimmung seiner Löslichkeit empfohlen und die Forderung aufgestellt, dass sich Bergamottöl in ½ und mehr Theilen 90 % ig. Alkohols klar auflösen sollte. Später hatten Sch. u. Co. eine Reihe von Oelen mit specifischem Gewicht und Estergehalt aufgeführt, die sämmtlich mit 1½—2 Volumen 80 %igen Alkohols klare Lösungen gaben. Dieses scheint jedoch nicht durchgehends der Fall zu sein, da Sch. u. Co. schon häufig gute Oele in Händen hatten, die eine solche Löslichkeit nicht besassen, sondern nur trübe Flüssigkeiten gaben, welche beim Stehen Oeltröpfchen am Boden des Gefässes absetzten. Gleichwohl hinterliessen diese Oele einen normalen Verdampfungs-Rückstand, und es kann somit ein in betrügerischer Absicht geschehener Zusatz von fettem Oel nicht die Ursache dieser Erscheinung sein, dieselbe wird vielmehr in dem frischen Zustande der Oele gesucht werden müssen. Um sich aber vor Verfälschungen mit fettem Oele zu schützen, ist in den Fällen, wo das Bergamottöl mit 1½—2 Volumen 80 %igem Alkohol eine klare Lösung nicht giebt, eine Bestimmung des Verdampfungs-Rückstandes angezeigt. Hierzu wiegt man in einem tarirten Glasschälchen 2 bis 5 g Bergamottöl ab und erwärmt es so lange auf dem Wasserbade, bis der Geruch vollständig verschwunden ist. Der Rückstand soll nicht mehr als 6 % betragen. Da sich in ihm das gesammte fette Oel vorfindet, so drückt sich jedes Procent des zugesetzten fetten Oeles als Zunahme des Rückstandes um 1 % aus.

Eine von Helbing (Pharmacological Record XXX, 4) empfohlene Abänderung des *Verseifungsverfahrens* liefert höhere Zahlen als die von Schimmel u. Co. angewandte Methode. Der Unterschied beträgt 1,8 %. Der Unterschied in der Arbeitsweise besteht darin, dass nach Helbing das Oel in einem geschlossenen Gefässe, also unter Druck mit verhältnissmässig sehr starker (10 %iger) alkoholischer Kalilauge zwei Stunden lang auf 100° erhitzt wird, während Sch. u. Co., wie es wohl allgemein üblich ist, die Oele in einem offenen mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen mit alkoholischer ½-Normal-

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, 27. April, 947. 2) Ber. 1895, April S. 27.

Kalilauge (= 2,8 %ig.) auf dem Wasserbade erwärmen. Von der 10 %igen Kalilauge, welche Helbing anwendet, wird das im Oele theils vorhandene, theils durch die Verseifung frei werdende Linalool stark angegriffen, während die $^1/_2$-Normal-Kalilauge keinen Einfluss auf dasselbe ausübt. Mit letzterer ist die Verseifung schon nach 10 Minuten beendet und auch ein weiteres Erhitzen bis zu zwei Stunden hat keinen schädlichen Einfluss. Wenn man daher bei den Estergehaltsbestimmungen die Kölbchen eine viertel bis halbe Stunde auf dem Wasserbade stehen lässt, so wird dies ohne Zweifel genügen, um richtige Resultate zu erhalten [1]).

Das *Bergamottöl des Handels* kann einen Gehalt von 42,7 % Linalylacetat darbieten, doch fällt der Gehalt in vielen Handelssorten auf 31—32 %, also unter den von Schimmel für die Echtheit angegebenen Grenzwerth von 38 %, offenbar infolge der Beimengung von Citronenöl. Fette Substanzen hat Umney [2]) niemals in Bergamottöl constatirt.

Die Forderung, das *Bergamottöl nach einem bestimmten Estergehalt zu kaufen*, soll nach Mittheilungen von H. Haensel [3]) an den Productionsplätzen einigen Schwierigkeiten begegnen mit dem Hinweise, dass der Estergehalt allein die Qualität nicht bestimme, denn es sei keine Seltenheit dass Bergamottöle mit niederem Estergehalt ein besseres und feineres Parfüm besässen als solche mit hohem. Soviel ist sicher dass das Parfüm des Bergamottöles entscheidend für seine Qualität ist, die Reife der Früchte und der Standort der Bäume aber auf die Bildung des Parfüms von dem grössten Einfluss sind.

*Bernsteinöl.* Durch sorgfältiges Fractioniren wird von Schimmel u. Co. [4]) ein rectificirtes Bernsteinöl von lichtgelber Farbe hergestellt, welches völlig von den schwarzen harzartigen Körpern befreit ist.

*Bittermandelöl.* Durch Einwirkung der Luft oxydirt sich das Bittermandelöl, namentlich das blausäurefreie, rasch. Von Schimmel u. Co. [5]) angestellte Versuche, die Oxydirbarkeit durch Zusatz von Alkohol zu vermeiden, hatten interessante Ergebnisse, denn es zeigte sich, dass ein Zusatz von 5 % Alkohol die Oxydirbarkeit ganz bedeutend erhöht, während ein Zusatz von 10 % Alkohol dieselbe wesentlich vermindert. Es ist somit der Zusatz von 10 % Alkohol als Conservirungsmittel empfehlenswerth.

Erwähnt sei, dass von der Chemischen Fabrik von Heine u. Co. in Leipzig derzeit *chlorfreies künstliches Bittermandelöl* in den Handel gebracht wird, welches nach zum Patent angemeldetem neuen Verfahren dargestellt ist [6]).

*Bukkublätteröl.* Die Bukkublätter lieferten eine Ausbeute von

---

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1895, Oct., S. 15. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, April 27, 947. 3) Bericht 1895, 3. Vierteljahr. 4) Ber. 1896, April S. 15. 5) ebenda S. 46. 6) Durch Pharm. Ztg 1895, 68.

$2^1/_2$ % an ätherischem Oel. Dasselbe riecht pfefferminzartig und besitzt nach H. Haensel[1]) ein specifisches Gewicht von 0,92838 bei $15^1/_2$° C. Die optische Prüfung im 100 mm-Rohre ergab in absoluten Kreisgraden berechnet — 32,4°, im Refractometer zeigte es bei 21° C. einen Brechungsindex von 1,4687.

Im Anschluss an seine Arbeiten über das Ylang-Ylang-Oel hat Reychler[2]) auch das *Cananga-Oel* untersucht. Dasselbe gleicht in chemischer Beziehung dem Ylang-Ylang-Oel sehr, unterscheidet sich aber von diesem durch einen weit grösseren Gehalt an Sesquiterpen. Durch Verseifen des Oeles mit alkoholischem Kali wurden Benzoesäure und Essigsäure gewonnen, welche jedenfalls in Form von Estern in dem Cananga-Oel enthalten sind. Die Anwesenheit von Ylangol (Linalool) ist sehr wahrscheinlich. In den ersten Fractionen des verseiften Oeles sind Verbindungen der aromatischen Reihe enthalten, welche bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine bei 178° schmelzende krystallinische Säure $C_9H_{10}O_3$ (vielleicht Anissäure) liefern. Im Ylang-Ylang-Oel ist neben Linalool auch Geraniol enthalten.

*Cassiaöl.* Ein von H. Haensel[3]) unternommener Versuch, aus den Stielen der Zimmtblüthen Cassiaöl selbst zu destilliren, hatte nicht den erhofften Erfolg. Der Preis der Stiele war zwar billig, allein die Ausbeute an ätherischem Oele so gering — sie betrug 0,85 % —, dass an eine entsprechende Verwerthung nicht zu denken war. Dagegen zeigte das selbst destillirte Cassiaöl eine ganz vorzügliche Beschaffenheit und enthielt nicht weniger als 82,6 % Aldehyde, woraus ersichtlich, dass der geringe Aldehydgehalt des Cassiaöles des Handels nur auf Verfälschungen Seitens der Producenten zurückzuführen ist.

*Verfälschtes Cassiaöl.* Ein Cassiaöl von sehr niedrigem specifischen Gewichte (1,037 statt 1,055 bis 1,065) enthielt über 10 % Alkohol. Mehrere Proben direct eingeführten Cassiaöles waren nach Schimmel u. Co.[4]) mit Harz und Petroleum verfälscht; im Destillat war dasselbe in solcher Menge vorhanden, dass es sich als besondere Schicht absetzte, was bisher noch niemals beobachtet wurde.

Im *Cassiaöl* hatte früher schon Rochleder einen krystallinischen Bestandtheil beobachtet. Gelegentlich der Rectification eines grossen Quantum Cassiaöl kamen neuerdings Bertram und Kürsten[5]) in den Besitz krystallinischer Ausscheidungen im Nachlaufe des Oels. Die Krystalle bilden sechseckige Platten, in dünnen Schichten farblos, in dickeren deutlich gelb gefärbt. Sie schmelzen bei 45—46°, sind in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether sehr leicht löslich, schwer in Wasser. Der Siedepunct liegt gegen 295°, wobei jedoch eine theilweise Zersetzung eintritt. Die nähere Untersuchung charakterisirte den *krystallinischen Be-*

1) Ber. 1895 2) Bull. soc. chim. de Paris 1894, 1045. 3) Ber. 1895 Oct. 4) ebenda S. 8. 5) Journ. prakt. Chem. 1895, 51, 316.

*standteil der Cassiaöle* als Methylorthocumaraldehyd $C_6H_4OCH_3CH:CH.COH$. Der zur Vergleichung künstlich dargestellte Methylorthocumaraldehyd, gewonnen durch Condensation von Methylsalicylaldehyd mit Acetaldehyd, erwies sich mit dem aus Cassiaöl völlig identisch.

*Cedernöl.* Der in der älteren Literatur mehrfach erwähnte *Cedern-Kampher* konnte in neuerer Zeit trotz wiederholter dahin gerichteter Versuche von Schimmel u. Co.[1]) nicht mehr im Cedernöl aufgefunden werden. Als eine kleine Partie Cedernholz, welches nachweislich mehrere Jahre gelegen hatte, destillirt wurde, ging im Vorlauf ein dickes Oel über, das beim Stehen allmählich fest wurde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein in feinen Nadeln krystallisirender Körper gewonnen, der bei einer Schmelzpunctbestimmung bei 78° erweichte, aber erst bei 83° vollständig geschmolzen war. Hiernach wäre man versucht, anzunehmen, dass der Cedern-Kampher kein Bestandtheil des normalen Cedern-Oeles ist, sondern dass derselbe erst durch längeres Lagern des Cedernholzes in diesem unter geeigneten Bedingungen entsteht.

*Champaca-Oel* wurde von H. Haensel[2]) aus einem aus Argentinien stammenden, dem Pockholze ähnlichen Holze, welches den Namen Palo-Balsamo oder Champaca führt, durch Destillation dargestellt. (Es giebt auch noch ein anderes aus den Blüthen von Mitchelia Champaca dargestelltes ätherisches Oel.) Die Ausbeute an ätherischem Oel betrug 5,4 %. Das Oel erwies sich als frei von Schwefel, Stickstoff, Phenolen, Phenoläthern, Säuren, Estern und Nitrilen; es ist reich an Sauerstoff und scheint sehr geringe Mengen eines Aldehyds zu enthalten. Auffällig ist die grosse Unbeständigkeit gegen Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. In der Kälte tritt unter der Einwirkung dieser Agentien intensive Roth- bezw. Purpurfärbung der Säuren und des Oeles ein. Das Oel mischt sich beim kräftigen Schütteln leicht in der Kälte mit Alkohol, Chloroform und Aether. Absoluter Alkohol nimmt nahezu genau das gleiche Volumen des Oeles unter entsprechender Volumvermehrung auf. 70 % iger Alkohol löst noch klar in der Kälte, 56 % iger Alkohol nur beim Erhitzen; in der Kälte scheidet sich der grösste Theil des Balsams sofort wieder aus. Das specifische Gewicht (17° C.) beträgt 1,031 bis 1,042. Schmelzpunct 50,1° C. Das Oel beginnt bei 278° zu sieden, darauf steigt die Temperatur schnell auf 287° C. und die Hauptmenge geht zwischen 293 und 298° C. über. Der Siedepunct der Hauptfraction liegt bei 295° C. Das Oel krystallisirt in warzenartig concentrisch gruppirten feinen Nadeln. Hiernach scheint in dem Champacaöl eine Kampherart als Hauptbestandtheil vorzuliegen, welche Aehnlichkeit mit dem Cedern-, Cubeben- und Patchouly-Kampher besitzt. Neben ähnlichen Eigenschaften in Bezug auf Schmelzpunct, Siedepunct, Krystallform, Löslichkeit etc.

1) Ber. 1895, April, S. 19. 2) Ber. 1895, April.

theilt das Champaca-Oel mit genannten Kampherarten auch die Linksdrehung des polarisirten Lichtes.

*Aetherisches Oel aus Chios-Terpentin* (Pistacia Terebinthus). Schimmel u. Co.[1]) haben versuchsweise einige Kilo destillirt und daraus, in Uebereinstimmung mit Flückiger's Angaben, ca. 14 % eines im Geruch an Macis, Kampher und Pinen erinnernden Oeles erhalten. Auch das spec. Gew. 0,868 ist annähernd dasselbe wie dasjenige, welches der Genannte ermittelte (0,862). Nur im Drehungswinkel zeigt sich eine grössere Abweichung. Flückiger giebt denselben mit + 11,5° an, während Sch. u. Co. + 19° 45′ feststellten. Practisches Interesse bietet das Oel nicht.

*Terpenfreies Citronellöl* von H. Haensel[2]) zeigt eine Dichte von 0,9115 bei 12° C., ist also nicht unwesentlich specifisch schwerer als das gewöhnliche Citronellöl. Sein an Rosen erinnernder Geruch und sein billiger Preis kennzeichnen es als ein vorzügliches Hülfsmittel in der Parfümerie- und Seifenfabrication.

*Verfälschtes Citronellöl* hatten Schimmel u. Co.[3]) zu untersuchen Gelegenheit. Die Proben lösten sich zwar in 3—5 Theilen 80 %igem Alkohol klar auf, wurden aber bei Zusatz von mehr Alkohol trübe und schieden auf dem Boden des Behälters eine fremdartige Flüssigkeit aus. Letztere bestand nicht aus Kerosene-Oel, sondern wahrscheinlich aus dem ostindischen Gurjun- oder Wood-Oel. Zur genaueren Feststellung waren die Muster zu klein.

Schimmel u. Co.[4]) haben im *Citronellöl* geringe Mengen von *Methylheptenon* nachgewiesen. Dasselbe ist vollkommen identisch mit der von Wallach aus der Cineolsäure gewonnenen Verbindung. Auch Linalool wird wahrscheinlich im Citronell-Oel enthalten sein, doch ist es bisher, mangels einer geeigneten Methode, nicht möglich gewesen diesen Alkohol zu isoliren.

*Citronenöl.* Aus den über die bessere Haltbarkeit des Citronenöls, die ja bekanntlich viel zu wünschen übrig lässt, angestellten Versuchen von Schimmel u. Co.[5]) geht hervor: 1. Dass ein Trocknen des Oeles mit Natriumsulfat nicht nur nichts nützt, sondern sogar einen schädlichen Einfluss ausübt. 2. Dass der Abschluss der Luft, bezw. die Vermeidung eines mit Luft angefüllten Raumes in dem Aufbewahrungsgefäss, zur Conservierung unbedingt nothwendig ist. 3. Dass der Lichtzutritt schädigend wirkt, dass aber der durch das Licht hervorgerufene Schaden im Vergleich mit dem, welchen die Luft verursacht, gering zu nennen ist. 4. Dass das Rotationsvermögen des Citronenöles selbst bei ungünstiger Aufbewahrung innerhalb vier Monaten keine Aenderung erleidet. — Hieraus folgt für die Praxis, dass man Citronenöl nur in sorgfältig verschlossenen, bis an den Hals vollgefüllten Gefässen im Dunkeln aufbewahren soll. Selbstverständlich ist, dass ein kühler Aufbewahrungsort einem warmen vorzuziehen ist.

---

1) Ber. 1895. Okt. S. 57. 2) Ber. 1895, April. 3) Ber. 1895, Okt. S. 11. 4) Ebenda April S. 21. 5) Ebenda April.

In einer aus dem chemischen Laboratorium von L. Costa Saya in Messina — S. Liberale 56 — stammenden gutachtlichen Schrift über die *Prüfung des Citronenöles auf seinen Citralgehalt* wird zur Beurtheilung der Frage, welche Bestandtheile dem Citronenöle seinen Werth verleihen, behauptet, der Citralgehalt allein bestimme den Werth des Citronenöls nicht [1]).

Von *Citronenöl* werden in England Messina- und Palermoöl gebraucht, von denen das letztere 20 % höher im Preise steht als das in Deutschland fast ausschliesslich benutzte Messinaöl und namentlich zum Aromatisiren kohlensaurer Wässer dient. Beimengung von Terpentin wird nach Umney [2]) am besten durch das Vorhandensein von Pinen, das unter 160° siedet, nachgewiesen, während Limonen, der niedrigst siedende Bestandtheil des reinen Oeles, erst bei 175° siedet. Die Vergleichung der Rotation der niedriger und höher siedenden Antheile führt ebenfalls zum Ziele, da bei reinem Citronenöl der Unterschied nicht mehr als 2° beträgt.

Ueber den *Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Citronenöls und Pomeranzenöls* haben Schimmel u. Co. [3]) Untersuchungen angestellt und folgende Werthe festgestellt: Spezifische Drehung für

| Citronenöl | | Pomeranzenöl | |
|---|---|---|---|
| $[\alpha]D$ bei 10° | = + 74° 10′ | $[\alpha]D$ bei 10° | = + 116° 36′ |
| $[\alpha]D$ „ 20° | = + 73° 8′ | $[\alpha]D$ „ 20° | = + 114° 51′ |
| $[\alpha]D$ „ 30° | = + 72° 7′ | $[\alpha]D$ „ 30° | = + 113° 15′ |

Die Verminderung des Drehungswinkels bei einer Wärmezunahme um 1 Grad ist also für Citronen- und Pomeranzen-Oel verschieden und beträgt bei Temperaturen, die zwischen 10 und 20° liegen, bei ersterem 9 Minuten, bei letzterem 14,5 Minuten und zwischen 20 und 30°, bei ersterem 8,2 Minuten, bei letzterem 13,2 Minuten. Diese Veränderungen sind zu bedeutend, um ausser Acht gelassen werden zu können. Sch. u. Co. halten es daher für angebracht, in Zukunft bei diesen Oelen den für 20° gültigen Drehungswinkel anzugeben. Da aber die Bestimmung des Rotationsvermögens bei einer bestimmten Temperatur ziemlich zeitraubend ist, so genügt es, die Beobachtung bei einer beliebigen Temperatur (innerhalb + 10° und + 30°) vorzunehmen und dann auf eine Temperatur von + 20° umzurechnen. Wurde beispielsweise die Drehung bei einer unter 20° liegenden Temperatur bestimmt, so sind bei Citronen-Oel für jeden Grad 9 Minuten, bei Pomeranzen-Oel 14,5 Minuten von dem gefundenen Werthe abzuziehen, bei Ausführung der Untersuchung bei einer über 20° liegenden Temperatur jedoch bei Citronen-Oel 8,2 Minuten, und bei Pomeranzen-Oel 13,2 Minuten hinzuzuzählen, um den Drehungswinkel für + 20° zu finden.

Der Umstand, dass im *natürlichen Citronenöl neben dem Citral*

1) Ber. von H. Haensel 1895. 3. Viertelj. 2) Pharm. Journ. and Tr. 1895. 27. April, 947. 3) Ber. 1895. April, S. 33.

*auch Citronellal (Citronellon) anwesend ist,* hat Schimmel u. Co. [1]) veranlasst, zu versuchen, ob das Citral nicht durch Zusatz des letzteren Körpers im Aroma zu verbessern sein würde. Sie haben constatiren können, dass dies der Fall ist, und empfehlen Versuche mit einem Gemisch von 8 Theilen Citral mit 2 Theilen Citronellal.

*Citral* findet hauptsächlich Verwendung zur Anfertigung leicht löslicher Citronenessenzen für die Limonaden-Sirup-Fabrication. Das Citral, von dem 75 g in Ausgiebigkeit einem Kilo Citronenöl gleich sind, muss mindestens mit der zehnfachen Menge besten Citronenöles zugleich zur Verwendung kommen. Folgende von Schimmel u. Co. [2]) angegebene Mischung: 75 g Citral, 1000 g Citronenöl, 925 g 95 %ig. Alkohol, kommt an Stärke und Ausgiebigkeit 2 kg Citronenöl gleich, bietet aber hinsichtlich der Löslichkeit keine Schwierigkeit, da sie sofort klare Sirupe liefert.

*Coniferenöle.* Das *ätherische Oel der frischen Nadeln und Zapfen der Balsamfichte* (von Abies balsamea Miller), welches einer Untersuchung von Carl G. Hunkel [3]) zu Grunde lag, besass ein spec. Gew. von 0,8892 bei 20° und einen Drehungswinkel für ein 100 mm Rohr = 29,03° = $\alpha D$ = 32,66° bei 20°. Da das Oel bei der Destillation über freiem Feuer Säuren abspaltete, so wurde es nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilauge fractionirt. Aus der von 160—165° siedenden Fraction wurde zwar ein Nitrosochlorid erhalten, jedoch in so geringer Menge, dass aus ihm weitere Derivate nicht hergestellt werden konnten. Der Nachweis für Pinen ist deshalb noch nicht erbracht. In einer höher siedenden Fraction fand sich Borneol und in der Verseifungslauge Essigsäure. Es ist also auch in diesem Oele das für die Nadel-Oele der Coniferen so charakteristische Bornylacetat enthalten.

Von Edward Kremers [4]) liegen neue Untersuchungen über die *ätherischen Oele verschiedener Pinusarten der neuen Welt* vor. Authentisches rohes Terpentin von Pinus australis, gab 22 % linksdrehendes ätherisches Oel von 0,8162 spec. Gew., das fast ausschliesslich aus Pinen besteht. Das Oel der Zweige und Zapfen von Picea nigra Lac. hat, frisch bereitet, ein specifisches Gewicht von 0,9228 und ein Drehungsvermögen von — 39,45°; bei einjährigem Stehen steigt das specifische Gewicht unbedeutend bei gleichzeitiger Abnahme der Rotation nach links. Dieses Oel ist dadurch ausgezeichnet, dass es fast vollständig aus Bornylacetat besteht und in den Antheilen mit niedrigerem Siedepunct Pinen nicht mit Sicherheit nachweisbar ist. Das Oel von Pinus cubensis Griseb., einer Fichtenart, die für die Production von amerikanischem Terpentin nächst P. palustris den ersten Platz einnimmt, besteht wie das Oel der letztgenannten Conifere vorwaltend aus rechtsdrehendem Pinen, doch ist das Rotationsvermögen geringer.

---

1) Ber. 1895. Okt. S. 60. 2) Ebenda April S. 75. 3) Am. Journ. of Pharm. 1895. 9. 4) Pharm. Rundschau 1895. 135.

Ueber die *Beschaffenheit des ätherischen Oeles von Pinus sylvestris in verschiedenen Jahreszeiten* hat Umney [1]) constatirt, dass das Oel aus den Blättern und jungen Zapfen der schottischen P. sylvestris im Dezember wie im Juni linksdrehend ist, im Dezember allerdings nicht so stark. Die Thatsache, dass das sog. Oil of Pinus sylvestris (frei von Terpentin) nicht aus Pinus sylvestris, sondern aus Abies excelsa erhalten wird, macht schon der Umstand, dass das letztere 15—20 Mal billiger als das aus der schottischen Kiefer gewonnene herzustellen ist, wahrscheinlich und die Rechtsdrehung des Oeles sicher.

Von *Fichtennadelölen* des Handels fand J. C. Umney [2]) nur ein als Fir-wool-Oil verkauftes Oel dem ätherischen Oele aus Pinus sylvestris (Rotation + 13,25, spec. Gew. 0,868) entsprechend, während alle übrigen, aus Tirol oder der Schweiz stammenden Oele linksdrehend und von niedrigerem specifischen Gewicht waren. Die meisten dieser Oele scheinen aus den jungen Zapfen von Abies excelsa destillirt zu sein und enthielten nur 1 bis 2 % des im Latschenkiefernöl zu 6—8 % enthaltenen Essigsäure-Bornylesters. Eines der untersuchten Oele bestand aus Terpentinöl mit geringen Mengen Essigäther.

Umney [3]) hat weiterhin den Beweis geliefert, dass eine grosse Anzahl von *Kiefernadelölen des Handels* nicht aus den Nadeln der wirklichen Kiefer oder Föhre, Pinus sylvestris, bereitet werden. Eine von Holmes in der Nachbarschaft von Sevenoaks gesammelte Menge junger Nadeln und Zapfen von Pinus sylvestris lieferte nicht ganz 1/2 % ätherisches Oel von hellgrüngelber Farbe, höchst charakteristischem Geruche und deutlichem Brombeergeschmack. Das Oel war rechtsdrehend, hatte das spec. Gewicht von 0,8855 und enthält nur sehr geringe Mengen Pinen (nur 8 % unter 167° siedender Antheil, während bei manchen Kiefernadelölen 60—70 % unter 167° übergeht) und viel (3,5 %) Bornylessigsäureester. Der bei 157—162° übergehende Antheil (10 %) besass alle Eigenschaften von Laevopinen, während Dextropinen nicht vorhanden war. Das bei 165—171° Siedende war optisch fast inactiv und enthielt kein Phellandren; das zwischen 171 und 175° Siedende der Hauptsache nach Dipenten. Es ist übrigens nicht wahrscheinlich, dass der im Oel von Pinus sylvestris enthaltene Alkohol Borneol ist, denn während das authentische Oel von Abies canadensis bei Verseifung mit alkoholischem Kali grosse Mengen krystallisirendes Borneol liefert, hat das saponificirte Oel von Pinus sylvestris keinen Borneolgeruch, liefert auch keine Borneolkrystalle. Die bei der Verseifung resultirende Säure scheint Baldriansäure oder Isovaleriansäure mit Essigsäure zu sein. Im Oel von Abies canadensis ist kein Sylvestren vorhanden. Umney wiederholt die schon früher von ihm ausgesprochene An-

1) Pharm. Journ. Transac. 1894. Dez. 28, 1542. 2) Pharm. Journ. Transac. 1895. April 27, 947. 3) Ebenda Aug. 24. 161. Chem. and Drugg. 1895, Nr. 798, 202.

sicht, dass das meiste Kiefernadelöl des Handels aus den jungen Zapfen von Abies excelsa (Edeltanne) gemacht wird. Ein für Umney in Deutschland bereitetes Oel von Picea vulgaris (Rothtanne) hatte von allen Oelen den angenehmsten Geruch, der dem des Oeles von Pinus sylvestris nahe steht. Es war gelblich, von 0,8806 spec. Gew., linksdrehend, gab 41 % unter 173 und 16 % zwischen 173 und 176° siedenden Antheil, enthielt 9,8 % Ester, Phellandren und Borneol. Von Krummholzöl (Latschenkieferöl) fand Umney das spec. Gewicht 0,865—0,870.

Unter der Bezeichnung *Pinol* bringt die Firma Burroughs Wellcome & Co. in London das ätherische Oel aus den Nadeln von Pinus Pumilio, das sogenannte *Latschenkiefernöl,* in den Handel.

Das Destillat aus den Nadeln der Latschenkiefer (Pinus pumilio) findet vermuthlich Verwendung zu der in englischen Fachblättern angezeigten Specialität „Pumiline“ [1]).

*Tannenzapfen-Oel* aus abgefallenen, also zweijährigen Zapfen der Rothtanne destillirt, ist ein terpentinölartig riechendes, practisch unbrauchbares Oel. Es wurde zu 0,1 % erhalten und hatte das spec. Gewicht 0,892 bei 15° [2]).

*Cypressen-Oel.* Das von Schimmel u. Co. [3]) eingeführte Destillat aus den frischen Blättern und jungen Zweigen der Cypresse (Cupressus sempervirens L.) scheint den Erwartungen, die man an ein gutes Hausmittel gegen Keuchhusten stellen kann, zu entsprechen. Ausser zu medicinischen Zwecken, hat das Cypressen-Oel auch als Grundlage eines Zimmerparfüms (Luftreiniger), nach Art des Tannenduftes und Coniferengeistes, Verwendung gefunden.

*Echtes Dillöl charakterisirt sich* nach den Untersuchungen eines von Umney [4]) selbst bezogenen Oeles durch einen Carvolgehalt (Siedepunct von 220—230°) von ca. 50 %. In einem deutschen Oele fanden sich nur 17 % Carvol, während 26 % dieses Oeles (vom englischen nur 8 %) unter 185° siedeten. Ob hier wirklich, wie Umney annimmt, ein Theil des Carvols entfernt ist, erscheint zweifelhaft, da ein aus ostindischen Früchten von Peucedanum (Anethum) graveolens zwischen 220—230° siedender Antheil nur 10,5 % betrug.

*Eucalyptusöl.* Zur *Darstellung von Eucalyptol* wird nach einem Scammell ertheilten Patente das eucalyptolhaltige Oel mit einer seinem Procentgehalte an Eucalyptol entsprechenden Menge nebst einem kleinen Ueberschuss von Phosphorsäure (von ungefähr 1,8 spec. Gew.) unter beständigem Umrühren bei niedriger Temperatur vermischt. Es scheidet sich eine krystallinische Verbindung von Eucalyptol und Phosphorsäure aus. Diese Verbindung wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit heissem Wasser zerlegt. Die Ausbeute an Eucalyptol, welches so direct

1) Ber. 1895. Okt. S. 20. 2) Ebenda April, S. 74. 3) Ebenda S. 22. 4) Pharm. Journ. Transact. 1895. Apr. 27, 947.

völlig rein erhalten wird, entspricht fast ganz genau der theoretischen Menge [1]).

Schimmel u. Co. [2]) stellen folgende Anforderungen an ein *unverfälschtes Eucalyptol* auf: Specifisches Gewicht 0,930 bei 15°, Siedepunct 176°, Optisches Verhalten inactiv, Schmelzpunct des im Kältegemisch erstarrten Eucalyptols — 1°. — Sch. u. Co. garantiren bei ihrem rectificirten E.-Globulus-Oel einen Gehalt an reinem, krystallisirendem Eucalyptol von annähernd 60 %. Das Product ist durch Rectification auch von den bekannten lästigen Beigaben, den Aldehyden, befreit.

Die *Prüfung von Eucalyptus-Oel* besprachen H. Helbing und F. W. Passmore [3]). Die Güte des Eucalyptusöles ergiebt sich aus der Abwesenheit von irritirenden aldehydartigen Substanzen, durch die Abwesenheit von Phellandren und durch den Gehalt an krystallisirfähigem Eucalyptol. Aus den verschiedenen Fractionen des Eucalyptusöles scheidet man letzteres vermittels einer Gefriermischung ab, und zwar ist es eine allgemeine Forderung geworden, dass das Oel zum mindesten 40 % krystallisirfähiges Eucalyptol enthalten soll. Eine neue Methode, dieses zu bestimmen, ist die mit Phosphorsäure. Sie dient vorzugsweise practischen Zwecken, wenn sie auch keine ganz genauen quantitativen Resultate geben kann. Die Schwierigkeit, krystallisirfähiges Eucalyptol vermittels des Gefrierprocesses zu erhalten, besteht in der Neigung der Terpene, das Eucalyptol in Lösung zurückzuhalten; die durch die genannte Methode erhaltenen Resultate sind deshalb, gegenüber dem thatsächlichen Gehalte, viel zu niedrig. Bei geringem Procentsatz an krystallisirfähigem Eucalyptol liefert die Phosphorsäurebestimmung keinen Niederschlag, dagegen giebt sie bei höherem Gehalte denselben an. Erhält man durch die Gefriermethode 30 % Eucalyptol, so erlangt man durch die Phosphorsäurebestimmung 15 bis 20 % mehr. Beim Beurtheilen und Kaufen des Eucalyptusöles kommen folgende Gesichtspuncte in Betracht. 1. Durch die Gefriermethode sind 40 % krystallisirfähiges Eucalyptol zu erhalten. 2. 50 % durch die Phosphorsäureprobe; es ist eine Summe von 40 %, die man vermittels des Gefrierprocesses erlangt hat, äquivalent einer solchen von 50 bis 60 %, die das Phosphorsäureverfahren ergiebt. Zur Ausführung des letzteren sind folgende Puncte wichtig: Man kühlt das Oel ab und rührt um, während man so lange eine hochconcentrirte Phosphorsäure tropfenweise zugiesst, bis die Mischung dunkelröthlich gefärbt ist. Dann presst man das Eucalyptolphosphat zwischen Filtrirpapier, bis die Krystalle ganz weiss sind. Hierauf zersetzt man das Eucalyptolphosphat mit warmem Wasser, trennt das Eucalyptol und bestimmt es, da es bei —3° leicht erstarrt. Alsdann prüft man in der gewöhnlichen Weise auf aldehydartige Körper und Phellandren.

---

1) Durch Pharm. Centralh. 1895, 419. 2) Ber. 1895. April S. 34.
3) Chem. and Drugg. 1895, 609.

Bouchardat und Tardy[1]) erhielten aus einem im südlichen Frankreich destillirten *Eucalyptus-Oel* (Euc. globulus) erhebliche Mengen eines stark rechtsdrehenden Terpens (Pinen), (+ 34° in 100 mm Rohr) welches zwischen 156 und 157° siedet und bei 18° das spec. Gew. 0,865 zeigt. Lässt man krystallisirte Ameisensäure in der Kälte auf das Terpen einwirken, so entsteht ein Ameisenester, welcher beim Verseifen krystallisirtes Terpineol liefert. Dasselbe siedet bei 218° und schmilzt bei 34—33°, seine optische Drehung beträgt $(\alpha)D = + 88°$. Wird der Kohlenwasserstoff längere Zeit mit Benzoësäure erhitzt, so geht ein Theil desselben in rechtsdrehendes Limonen über, ein anderer Theil aber giebt Benzoësäureester des Borneols und des Fenchols (Wallach's Fenchylalkohol). Das aus dem Ester gewonnene Borneol schmilzt und siedet bei 213°, woraus zu schliessen ist, dass es ganz oder theilweise aus Isoborneol besteht. Das gewöhnliche Borneol siedet zwar auch bei 212—213°, schmilzt aber schon bei 203—204°. Dieses Borneol zeigt die optische Drehung $(\alpha)D + 18° 40'$; durch nochmaliges 24stündiges Erhitzen desselben mit Benzoësäure wird nach dem Verseifen ein Borneol gewonnen, welches ein grösseres Drehungsvermögen hat, nämlich $(\alpha)D + 25° 40'$. Durch Oxydation erhielt man aus den beiden verschieden stark drehenden Borneolen Kampher von + 31° Drehungsvermögen. Das gleichzeitig entstandene Fenchol siedet bei 198—200°, es schmilzt gegen 45°, die optische Drehung beträgt — 10°. Bei der Oxydation giebt es einen stark rechtsdrehenden, bei 15° flüssigen, bei 0° festen Kampher, welcher wahrscheinlich mit Wallach's Fenchon identisch ist.

Zur *Prüfung des Feldkümmel-Oels* (Ol. Serpylli) lieferte Ed. Hirschsohn[2]) Beiträge.

Ueber Beziehungen des *Phellandrens* zu bekannten Verbindungen der Terpenreihe berichtet Wallach[3]). Als Ausgangsmaterial für die Rechts-Phellandrenderivate diente Bitter-Fenchel-Oel, für die linksdrehende Modification australisches Eucalyptus-Oel (Eucal. amygdalina). Zunächst wurde das sogen. Phellandrennitrit $C_{10}H_{16}N_2O_3$ bereitet, zu dessen Reindarstellung eine genaue Vorschrift gegeben wird. Das Phellandrennitrit wird von Natriumäthylat unter lebhafter Gasentwicklung (Stickoxydul) zersetzt, und es entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{15}NO_2$ (Pesci's „Nitrophellandren"). Wird diese Verbindung mit Natrium behandelt, so bildet sich eine Base $C_{10}H_{19}NH_2$ und daneben ein Keton $C_{10}H_{18}O$ und ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$. Lässt man Natriumnitrit in bekannter Weise auf die Base $C_{10}H_{19}NH_2$ einwirken, so entsteht derselbe Alkohol $C_{10}H_{20}O$ und durch Oxydation desselben kann auch das Keton $C_{10}H_{18}O$ gewonnen werden. Diese Phellandrenabkömmlinge sind sämmtlich optisch activ. Um sie mit den inactiven Verbindungen gleicher Zusammensetzung, welche Wallach früher aus

1) Compt. rend. 121. 1417. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 149. 3) Liebig's Annal. 287. 371.

dem Carvenon dargestellt hatte, vergleichen zu können, wurden die entsprechenden Präparate aus *l* und *r* Phellandrennitrit zu racemischen Gemischen vereinigt. Diese inactiven Gemische der Phellandrenderivate gleichen in allen Eigenschaften den vollkommen hydrirten Verbindungen der Carvonreihe, sie sind nichts Anderes als Tetrahydrocarvylamin, Tetrahydrocarveol und Tetrahydrocarvon.

Von dem im Handel vorhandenen *Fenchelöl* verdient die theuere Sorte, das sog. Süssfenchelöl, den Vorzug; doch variirt auch dieses in Bezug auf seine Bestandtheile nicht wenig. Von Umney[1]) aus von Marseille bezogenem Fenchel selbst destillirtes Oel enthielt weniger niedriger siedende Antheile (16,6 gegen 23,0) und mehr flüssiges Anethol (Siedep. 225°) als Fenchelöl deutscher Provenienz. Sog. Bitterfenchelöl ist mit Terpentinöl linksdrehend und von 0,888 spec. Gewicht (gegen 0,960).

Das *Fenchon* $C_{10}H_{16}O$ geht unter denselben Bedingungen, unter denen der Kampher p-Cymol giebt, in m-Cymol über. Letzteres erwies sich identisch mit dem Cymol aus der Harzessenz. Beide liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat m-Oxypropylbenzoësäure vom Schmelzpuncte 123—124°. O. Wallach[2]) theilt weitere Untersuchungen von Abkömmlingen des Fenchons mit. Aus dem Fenchylalkohol wurde durch Einwirkung von Jodwasserstoff ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, Siedep. 160—165°, das Tetrahydrofenchen, erhalten, welches bei Einwirkung von Brom unter Bromwasserstoffentwicklung ein festes Substitutionsproduct liefert. Wie der Kampher, giebt auch das Fenchon beim Behandeln mit Natrium und Kohlensäure eine Carbonsäure $C_{11}H_{16}O_3$ oder $C_{11}H_{18}O_3$. Bei der trocknen Destillation dieser Säure entsteht weder Fenchon noch Fenchylalkohol, sondern eine neue krystallinische Säure $C_{11}H_{16}O_2$. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, aus Aether in schönen, bei 173—174° schmelzenden Prismen und sublimirt unverändert. Die Säure ist ungesättigt, sie absorbirt sofort Brom und wird durch Permanganat leicht angegriffen. Die Art ihrer Bildung muss noch erforscht werden. — Wird Fenchonitril $C_9H_{15}CN$ mit alkoholischem Kali erwärmt, so entsteht neben Fencholensäure, $C_9H_{15}COOH$, eine bisher $\alpha$-Isofenchonoxim genannte Verbindung, welche jetzt als das Amid der Fencholensäure $C_9H_{15}CONH_2$ erkannt wurde. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird dieses Amid in ein bei 137° schmelzendes Isomeres, das $\beta$-Isofenchonoxim, umgewandelt, welches nicht mehr die Eigenschaften eines Säureamids hat, sondern wahrscheinlich als ein Lactam aufzufassen ist. Wird Fencholensäureamid reducirt, so entsteht neben Fencholensäure und Fencholenamin ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$, der Isofencholenalkohol, Siedepunct 218°. Unter dem Einfluss verdünnter Säuren erleidet dieser Alkohol eine sehr interessante Umlagerung. Dabei wird

1) Pharm. Journ. Transact. 1895. 27. Apr. 947. 2) Liebig's Annal. 284. 324.

nämlich eine isomere Verbindung gebildet, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Cineol zeigt und, wie dieses, als ein Oxyd aufzufassen ist. Dieser Körper, welchen Wallach Fenchenol nennt, siedet constant bei 183—184° (Cineol siedet bei 176°), mit Bromwasserstoff giebt er, wie das Cineol, ein krystallinisches Additionsproduct, welches bei Zutritt von Wasser in seine Componenten zerfällt.

*Frejaröl* ist nach Heinr. Haensel [1]) ein ätherisches Oel, welches in Ostindien beim Fällen des Frejarbaumes gewonnen wird, wobei 1—2 Liter direct aus den Markzellen ausfliessen; es ähnelt in seinem Geruche verdünntem Pfefferöle. Man benutzt das Frejaröl in Holländisch-Indien zur Bereitung von Medikamenten bei Hautkrankheiten.

*Geraniumöl.* Das von Hesse (s. Jahresber. 1894, 483) aus dem Réunion-Geraniumöl dargestellte Reuniol ist nach Untersuchungen von Schimmel u. Co. [2]) ebenso wie das „Rhodinol de Pelargonium" ein Gemenge von Geraniol mit einem noch unbekannten Alkohol $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$. Zum *Nachweis von Geraniol* in derartigen Gemengen benutzen Sch. u. Co. folgendes Verfahren: Das vollkommen trockene Oel wird mit gleichen Gewichtstheilen frisch getrockneten, staubfein gepulverten Chlorcalciums innig verrieben und das Gemisch im Exsiccator unter Abkühlen auf —4 bis 5° 12 bis 16 Stunden lang bei Seite gestellt. Die erhaltene mehr oder weniger zähe oder feste Masse wird zerkleinert, mit wasserfreiem Benzol, Aethyläther oder Petroläther zerrieben und vor der Luftpumpe abgesaugt. Die auf dem Trichter zurückbleibende Substanz wird noch zweimal mit neuem Benzol etc. angerührt und abgesaugt, um alles nicht in Verbindung getretene Oel zu entfernen, und dann mit Wasser zersetzt. Das abgeschiedene Oel wird im Scheidetrichter von der Chlorcalciumlösung getrennt, mit Wasser gewaschen und destillirt, wobei das Geraniol von 228 bis 230° übergeht. Sch. u. Co. bemerken ausdrücklich, dass der Nachweis des Geraniols auf diesem Wege in der Regel nicht gelingt, wenn das untersuchte Oel weniger als 25 % davon enthält. Chlormagnesium, salpetersaures Calcium und Magnesium gehen ebenfalls Verbindungen mit dem Geraniol ein und können deshalb auch an Stelle von Chlorcalcium verwendet werden. Erhalten wurden auf diese Weise 4 bis 5 % Geraniol; da bei 25 bis 30 % Gehalt an Geraniol nur Spuren isolirt werden können, könnte man etwa 30 % Geraniol im Reuniol annehmen. Auf dieselbe Zahl kommen Sch. u. Co. noch nach einem anderen Verfahren. Wurde das Reuniol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so konnten 8 % eines Aldehyds erhalten werden, der alle Eigenschaften des Citrals zeigte und mit dem Doebner'schen Reagens die bei 197° schmelzende Citryl-$\beta$-Naphthocinchoninsäure ergab. Da nach Erfahrungen von Sch. u. Co. bei der Oxydation des reinen Geraniols

1) Ber. 1895. 2) Bericht 1895 Apr. S. 37.

25 bis 30 % Citral erhalten werden, so darf man, vorausgesetzt, dass der Begleiter des Geraniols (der unbekannte Alkohol $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$) kein Citral liefert, aus dem Ergebniss der Oxydation des Reuniols schliessen, dass dasselbe etwa 30 % Geraniol enthält.

*Geraniol*, welches in minderwerthiger Waare im Handel vorkommt, soll ein specifisches Gewicht von 0,885—0,890 besitzen, optisch inactiv und in 12—15 Th. 50 %igem Alkohol löslich sein. — *Geraniumöl* bildet nach Schimmel u. Co.[1]) im Verein mit Lavendelöl einen wesentlichen Bestandtheil der jetzt in der Mode befindlichen sogenannten „Concurrenz-Seifen“.

*Hanfkraut-Oel.* Aus den blühenden Zweigen von Cannabis indica hat Vignolo[2]) durch Destillation mit Wasserdampf ein ätherisches Oel gewonnen. Es ist dünnflüssig, von angenehm aromatischem Geruch, beim Abkühlen auf —18° erstarrt es nicht, der Siedepunct liegt zwischen 248° und 268°. Durch Destillation über Natrium wurde eine constant bei 256° siedende Fraction gewonnen, welche durch Analyse und Dampfdichtebestimmung als ein Sesquiterpen ($C_{15}H_{24}$) erkannt wurde. Ein krystallinisches Chlorhydrat konnte nicht daraus gewonnen werden.

Angeregt durch diese Mittheilung haben Schimmel u. Co.[3]) einen kleinen Posten Hb. cannabis indicae, allerdings ohne Blüthen, destillirt. Die Oel-Ausbeute betrug 0,1 %. Das Oel riecht narkotisch, aber nicht unangenehm, es ist dünnflüssig und wird bei 0° nicht butterartig, das spec. Gew. war 0,932.

Von H. Helbing und F. W. Passmore[4]) angestellte *Untersuchungen der Heliotropine des Handels* lassen keinen Zweifel, dass der Schmelzpunct von reinem Heliotropin (Piperonal) 36,1° C. ist. Reines Heliotropin besteht aus blendendweissen Krystallen, die sich in ungefähr 600 Th. kaltem und leichter in warmem Wasser lösen. Auf dem Platinblech ist Heliotropin völlig flüchtig, ebenso verflüchtigt es sich völlig mit Wasserdampf. Heliotropin reagirt neutral. 0,1 Heliotropin mit 10 cc destillirtem Wasser geschüttelt, giebt ein Filtrat, das Lackmuspapier nicht färbt. Der Filterrückstand wird mit 25 cc einer 10 %igen kohlensauren Natronlösung behandelt und darf auch dann nur spurenweis löslich sein. Diese beiden Prüfungen sind von grösster Wichtigkeit, da sie säureartige und phenolartige Verbindungen, wie Bensoësäure und Vanillin, ausschliessen. Aus dem gleichen Grunde darf in einer Verreibung von 0,1 Heliotropin mit 10 cc destillirtem Wasser durch Eisenchlorid bei schwachem Erwärmen keine grünliche oder bläuliche Färbung eintreten. Mit Kalilauge und ein paar Tropfen Chloroform erhitzt, darf Heliotropin nicht den unangenehmen Geruch von Isonitril geben, wodurch die Anwesenheit von Acetanilid und ähnlichen Verbindungen ausgeschlossen ist. Zur Verhütung von Verfälschungen und Verdünnungen mit nichtaldehydischen

1) Ber. 1895. Okt. S. 62. 2) Gazz. chim. 25, 10. 3) Ber. 1895. Okt. 57. 4) Pharm. Ztg. 1895. 242.

Körpern eignet sich besonders noch folgende Prüfung: 0,1 feingepulvertes Heliotropin werde mit 10 cc einer kalten saturirten Lösung von saurem schwefligsauren Kali geschüttelt, wobei das Heliotropin sich sofort löst und dann nach kurzer Zeit sich kleine glänzende Krystalle des Piperonaldoppelsalzes ausscheiden. Man schüttelt mit 10 cc Aether aus, separirt, wäscht den Aether mit Wasser von allen Spuren sauren schwefligsauren Kalis aus und verdampft den Aether, der dann keinen Rückstand hinterlassen darf.

*Hollunderblüthenöl.* Die Ausbeute an ätherischem Oel aus den Blüthenständen von Sambucus nigra betrug 0,06 %; das Oel besitzt nach H. Haensel [1]) fast den doppelten Werth des Rosenöls, hat eine dunkelgelbe ins Bräunliche spielende Farbe, riecht ausserordentlich stark nach Hollunderblüthen, besitzt ein specifisches Gewicht von 0,8466 bei 24½° C. und ist optisch inactiv. Refractometerzahl bei 22° = 23,0. Brechungsindex bei derselben Temperatur 1,43995; beide Bestimmungen bei Natriumlicht. Die Löslichkeit in Alkohol ist eine beschränkte. Ueber 27° C. ist das Oel in jedem Verhältniss mit absolutem Alkohol mischbar, unter dieser Temperatur erfolgt Ausscheidung zarter Krystalle. In 70 %igem Alkohol löst sich das Oleum florum Sambuci auch bei Temperaturen über 27° C. nicht vollständig.

Ueber *Hopfenöl* berichtet A. Chapman [2]). Der grösste Theil des Oeles geht bei einem Drucke von 60 mm zwischen 168—173° über. Derselbe enthält ein Sesquiterpen der Formel $C_{15}H_{24}$, welches zwischen 263—266° siedet und bei 15° 0,9001 spec. Gewicht hat. Es ist optisch inactiv, nimmt 4 Atome Brom auf und bildet ein öliges Bromid. Das Sesquiterpen ist mit keinem der bisher bekannten identisch und wird vom Verfasser als Humulen bezeichnet. Ein krystallinisches Dichlorhydrat zu erhalten, war unmöglich. Mit Nitrosylchlorid liefert der Körper ein weisses, krystallinisches, bei 164 bis 165° schmelzendes Nitrosochlorid, das sich mit Piperidin leicht zu einem krystallinischen, bei 153° schmelzenden Nitrolpiperid vereinigt. — In den übrigen Anteilen der Destillate wurde ein Kohlenwasserstoff aufgefunden, der sich rasch polymerisirte und wahrscheinlich aus 2 Kohlenwasserstoffen besteht von der Formel $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$. Letzterer ist wahrscheinlich Tetrahydrocymol, während der erstere zu den „Olefinterpenen" zu gehören scheint. — In einer anderen Fraction war ein Oel enthalten, welches einen angenehmen Geruch nach Geraniumöl besass. Dasselbe hat eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Geraniol, was jedoch noch genau geprüft werden muss.

Weitere *Derivate des Humulens, des Sesquiterpens des Hopfen-Oeles,* beschreibt A. C. Chapman [3]). Neu dargestellt wurden das Chlorhydrat des Humulen-Nitrolpiperids, das bei 136° schmelzende Humulen-Nitrolbenzylamin und dessen Chlorhydrat, ferner Hu-

1) Berichte 1895. I u. III. 2) Transactions of the Chemical Society 1894, 54. 3) Journ. Chem. Soc. 1895, 780.

mulen-Nitrosat vom Schmelzpunct 162—163°. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das in Petroläther gelöste Humulen entstehen zwei isomere Körper, von denen der eine das Nitrosit, der andere das Isonitrosoderivat darstellt. Die Nitrosoverbindung krystallisirt in blauen Nadeln und schmilzt bei ca. 120°. Beim wiederholten Umkrystallisiren verlieren die Krystalle die blaue Farbe, während der Schmelzpunct jedesmal steigt, bis er 165—168° erreicht hat. Die Nitrosoverbindung ist dann ganz in die farblose Isonitrosoverbindung übergegangen.

Zum *Nachweis von Jonon und Iron* selbst in kleinen Mengen und zum Nachweis von Verfälschungen benutzen F. Tiemann und P. Krüger das nach L. Michaeli's Verfahren (Ber. der Deutsch. chem. Ges. 26, 2140) leicht herzustellende p-Bromphenylhydrazin, das bei 107—109° schmilzt und in gefärbten Flaschen aufzubewahren ist, aus denen man die Luft zweckmässig durch Leuchtgas verdrängt hat. Versetzt man eine kalt bereitete Auflösung von p-Bromphenylhydrazin in soviel Eisessig, dass bei dem Verdünnen der Lösung mit dem gleichen bis doppelten Volum Wasser p-Bromphenylhydrazin nicht mehr auskrystallisirt, bei Zimmertemperatur mit einer mit Eisessig mischbaren Jononlösung, so scheidet sich alsbald Jonon-p-Bromphenylhydrazon $C_{13}H_{20}:N.NH.C_6H_4Br$ in glänzenden, äusserst charakteristisch gestalteten, länglichen Blättchen aus, die sich leicht in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig, fast nicht in Wasser lösen. Ueberschüssiges p-Bromphenylhydrazin begünstigt die schnelle Fällung des Hydrazons. Erfolgt bei Prüfung stark verdünnter bezw. verunreinigter Jononlösungen die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages nicht nach 10—15 Minuten, dann bewirkt man dieselbe durch tropfenweisen Zusatz von Wasser. Unrein abgeschiedenes Hydrazon krystallisirt man zweckmässig aus Methylalkohol und das Jonon-p-Bromphenylhydrazon zieht sich von 134° an zusammen und schmilzt bei 140—145° zu einem klaren Oel, das beim Erkalten schnell wieder krystallinisch erstarrt. Durch Mineralsäuren wird es in der Wärme allmählich unter Bildung von Jonon zerlegt, das sich an dem Veilchengeruch erkennen lässt. In ganz analoger Weise wird das Iron-p-Bromphenylhydrazon $C_{13}H_{20}:N.NHC_6H_4Br$ erhalten. Dasselbe bildet concentrisch gruppirte Nadeln, beginnt in reinem Zustande bei 156° zu erweichen und schmilzt bei 168—170° zu einem klaren, beim Erkalten schnell wieder krystallinisch erstarrenden Oele. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Hydrazons sind ähnliche wie die des Jononderivates. Durch Erwärmen mit Mineralsäuren wird es in Iron und p-Bromphenylhydrazin gespalten. Wird ein Gemisch der beiden Hydrazone bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gelindem Erwärmen in Eisessig gelöst und tropfenweise mit Wasser gefällt, so scheidet sich zuerst das Hydrazon des Irons

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 1754.

ab. Dieses Verhalten gestattet in Gemischen von Jonon und Iron die letztere Verbindung nachzuweisen. Bei Anwendung von überschüssigem p-Bromphenylhydrazin ist die Umwandlung von Jonon und Iron in ihre Hydrazone eine vollständige; man kann diese Reaction daher auch zur quantitativen Bestimmung der beiden Riechstoffe verwenden.

*Jonon* ist nur in starker Verdünnung anwendbar, wesshalb es auch von Schimmel u. Co.[1]) schon in 10 %iger Lösung in den Handel gebracht wird.

Beim *Kajeputöl des Handels* fand Umney [2]) in den letzten Jahren Schwankungen des spec. Gew. zwischen 0,922 und 0,927 und des Gehaltes an Cineol (Eucalyptol) von 55—65 %. In allerneuester Zeit fanden sich zwei Sorten mit dem Gehalte von nur 30 und 22 %, was möglicherweise davon herrührt, dass man einen Theil des Cineols entfernt hat, um diesen als Eucalyptol zu verkaufen oder Eucalyptusölen von geringem Eucalyptolgehalte zuzusetzen.

*Kümmelöl* kommt im englischen Handel als leichtes Kümmelöl (Caraway chaff oil), als Oel aus deutschem Samen und als Oel aus holländischem Samen vor. Das letzte wird fünf Mal theurer als das Chaff Oil und etwa 10 % theurer als das aus deutschem Samen bezahlt. Umney [3]) glaubt, dass ein Theil des Kümmelöls des englischen Handels vorher seines Carvols theilweise beraubt wird, um der Nachfrage nach reinem Carvol, wie es dem Oleum Carvi des Deutschen Arzneibuches entspricht, auf dem Kontinente zu begegnen.

Beim Einkauf von *Kalmusöl* darf nach Schimmel u. Co. [4]) neben der Bestimmung des specifischen Gewichts eine solche des optischen Drehungsvermögens nicht unterlassen werden, und es sollten Oele, die eine geringere Drehung als + 10° zeigen, ebenso solche, die nicht in jedem Verhältnis mit 90 %igem Alkohol klare Lösungen geben, beanstandet werden.

Früher wurden zur *Darstellung von Kalmusöl* fast ausschliesslich die beim Schälen der Wurzel abfallenden Kalmusschalen verwendet, während die geschälte Wurzel der Confiturenfabrication und pharmaceutischen Zwecken diente. Das aus den Kalmusschalen gewonnene Oel war um deswillen sehr minderwerthig, weil das in den Schalen enthaltene ätherische Oel weniger sauerstoffhaltige Bestandtheile besitzt oder mit anderen Worten, weil in dem aus Schalen destillirten Kalmusöl procentual mehr Terpene enthalten sind, als in dem Oel aus der ganzen Wurzel. Das von H. Haensel [5]) aus dieser destillirte Oel wird nun weiter dergestalt behandelt, dass lediglich die sauerstoffhaltigen Bestandtheile isolirt werden. Dieses terpenfreie Kalmusöl, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,0090 bei 15° C., ist in der Kälte trübe und von solcher Intensität, dass 6 g davon völlig genügen, um 100 Liter stark zu aromatisiren.

---

1) Ber. 1895. Okt. 2) Pharm. Journ. Tr. 1895, 947. 3) Ebenda. 4) Ber. 1895. April S. 15. 5) Ber. 1895.

*Kamillenöl, deutsches.* In einem Fachblatt fand sich die Bemerkung, dass *Schafgarben-Oel zur Verfälschung von Kamillen-Oel dienen solle.* Wenn auch das Schafgarben-Oel durch seine Farbe sich sehr wohl zu Fälschungszwecken eignet, so schliesst doch schon der abweichende Geruch und der theure Preis desselben grössere Zusätze aus. Schimmel u. Co.[1]) untersuchten ein zu auffallend billigem Preise angebotenes Oel. Das bei mittlerer Temperatur schon aussergewöhnlich dünnflüssige Oel war von mattem Geruch und es liess sich, beim Vergleich mit echtem Oele, wenn beide Oele auf einen Streifen Filtrirpapier gegossen wurden, mit aller Deutlichkeit, selbst für eine wenig geübte Nase, der Geruch von Cedern-Oel wahrnehmen. Am auffallendsten war sein Verhalten bei niederer Temperatur; denn während echtes Kamillen-Oel schon bei etwa 15° anfängt, dickflüssig zu werden und bei + 1° fest ist, blieb das verfälschte Oel selbst bei 0° vollständig dünnflüssig. Die Fähigkeit des Kamillen-Oeles, in der Kälte butterartig zu erstarren, wird durch die Gegenwart von Paraffinen, die sich häufig in Blüten-Oelen vorfinden, verursacht. Wenn nun auch das Paraffin an und für sich als geruchloser Körper für das Oel ohne Werth ist, so ist es doch als charakteristisches Kennzeichen für ein reines Oel anzusehen. Jedes Oel, welches bei niedriger Temperatur nicht zu einer butterartigen Masse erstarrt, ist zurückzuweisen.

Die *Haltbarkeit des Kamillenöles* ist nach Schimmel u. Co.[2]) eine beschränkte. Schon nach Jahresfrist nimmt die tiefblaue Farbe, welche das frische Oel charakterisirt, eine grünliche Nüance an, und nach Verlauf eines weiteren Jahres ist sie ganz in Grün übergegangen.

*Kamillenöl, römisches.* Die beim Destilliren direct gewonnene Menge des ätherischen Oeles verhält sich nach H. Haensel[3]) zu der in dem mit übergehenden Wasser gelösten Menge wie 43:1. Der in Wasser lösliche Antheil ist sauerstoffreicher als der direct gewonnene Antheil des Oeles; in Folge dessen sind auch Polarisation, Refraction und specifisches Gewicht verschieden.

F. Tiemann und Fr. W. Semmler[4]) gelangten auf Grund der Beobachtung, dass die beiden Alkohole des Pflanzenreiches, Linalool und Geraniol, bei ihrem Abbau durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäure Aceton und Lävulinsäure geben, zur Aufstellung der Constitution dieser Verbindungen, womit die Wahrscheinlichkeit einer baldigen Synthese beider für die Chemie der ätherischen Oele so wichtigen Alkohole nahegerückt wird. Damit wird aber zugleich die Aussicht auf eine *Synthese des Kamphers* eröffnet — vom Geraniol und Linalool über Terpinhydrat, Pinen, Borneol zum Kampher. — Die abweichenden Resultate, welche Barbier und Bouveault bei der Oxydation des Methylheptenons, Linalools, Citrals etc. erhalten haben, sind nach

1) Ber. 1895, April S. 19. 2) ebenda Oct. S. 10. 3) Ber. 1895, I. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 2126.

Tiemann und Schmidt darauf zurückzuführen, dass erstere von vornherein mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt haben, wobei durch den Einfluss der Säure Umlagerungen eingetreten sind. So ist z. B. das Auftreten der Terebinsäure, welche Barbier und Bouveault unter den Oxydationsproducten des Linalools beobachtet haben, leicht erklärlich, da Linalool und Geraniol, wie Tiemann und Schmidt neuerdings gefunden haben, beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure nahezu vollständig in Terpinhydrat übergehen. Terpinhydrat giebt aber bei Einwirkung verdünnter Säuren Terpineol, welches durch Oxydation Terebinsäure liefert [1]).

Eine *partielle Synthese des Kamphers* ist J. Bredt und v. Rosenberg [2]) dadurch geglückt, dass sie durch Destillation des Calciumsalzes der Homokamphersäure, welche als die Adipinsäure der Kampherreihe aufzufassen ist, 70 % der theoretischen Ausbeute an Kampher mit allen Eigenschaften des Rechtskamphers erhielten.

Ferner berichten Tiemann und Krüger [3]) über Versuche zur *Synthese eines Methylheptenons.*

Ueber die *Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen des Kamphers und dem Molekulargewichte einiger Lösungsmittel;* von M. Moreau [4]). Das Drehungsvermögen des Kamphers ist fast stets in Aethylalkohol oder Essigsäure bestimmt worden, ab und zu ist wohl auch Benzol und Methylalkohol dazu verwendet. Es erschien Verf. interessant, dasselbe in verschiedenen anderen Lösungsmitteln (aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohol der Fettreihe, Säuren und Ester) zu ermitteln. Die Untersuchungen ergaben: 1. Das Drehungsvermögen des gelösten Kamphers wächst mit der Concentration der untersuchten Lösung. 2. Es erleidet keine Veränderung mit der Zeit. 3. Es bleibt stets dasselbe bei den verschiedenen Isomeren eines Lösungsmittels. 4. Werden verschiedene Glieder einer homologen Reihe als Lösungsmittel verwendet, so ist der Einfluss der Concentration auf das Drehungsvermögen des Kamphers der gleiche und zwar wächst dasselbe proportional mit dem Molekulargewichte. 5. Es können diese Resultate dazu dienen, um zu zeigen, dass durch Einwirkung der verschiedenen Lösungsmittel auf Kampher wirkliche chemische Verbindungen entstehen.

Die *Kamphersäure* ist in den Nachtrag zum Arzneibuche aufgenommen worden, obwohl ihr Verbrauch wahrscheinlich durch das dem gleichen Zwecke dienende Agaricin ein schwächerer geworden ist. Bei der Sättigungsprobe ist die Säure nur vollkommen ausgetrocknet zu verwenden, da anhängende Feuchtigkeit den Verbrauch an Kalilauge merklich herabdrückt [5]).

G. Bouchardat und J. Lafont [6]) haben die *Einwirkung*

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 2137. 2) Chem. Ztg. 1895, 1755. 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 2115. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. Ser. V, T. 30, S. 14. 5) Handelsber. von Gehe u. Co. 1895, April. 6) Compt. rend. T. 119, 85.

*von Schwefelsäure auf Kamphen* studirt und sind zu nachstehenden Producten gelangt: 1. Dem Aether des inactiven Borneols des Kamphens als Hauptproduct. 2. Borneolschwefelsäure, welche durch Verseifung das inactive Borneol des Kamphens liefert. 3. Polymere des Kamphens, worunter vorwiegend $C_{40}H_{32}$.

*Korianderöl*, von Schimmel u. Co.[1]) aus verschiedenem Material gewonnen, zeigte folgendes Verhalten: 1. Oel aus der frischen, blühenden, ganzen Pflanze. Ausbeute 0,12 %. Spec. Gewicht 0,853. Nicht löslich in 70 %ig. Weingeist; Geruch höchst widerwärtig nach Wanzen. Nach 2½ Monaten hatte sich das spec. Gewicht auf 0,856 erhöht, die optische Drehung betrug + 1° 2', und der Wanzengeruch war fast vollständig verschwunden. Der Träger dieses Geruches scheint sich also polemerisirt oder sonst in irgend einer Weise umgelagert oder verändert zu haben. 2. Oel aus frischem halbreifen Korianderkraut mit Früchten. Ausbeute 0,17 %. Spec. Gewicht 0,866. Drehung + 7° 10'. Löslich in 3 Theilen 70 %igem Weingeist. Geruch korianderartig mit an Wanzen erinnerndem Nebengeruch. Das spec. Gewicht erhöhte sich innerhalb 1 Monats auf 0,869. 3. Oel aus reifen Korianderfrüchten direct nach der Ernte destillirt. Ausbeute 0,83 %. Spec. Gewicht 0,876. Drehung + 10° 48'. Löslich in 3 Theilen 70 %ig. Weingeists. Reiner Koriandergeruch. — Obwohl aus den gewonnenen Zahlen hervorgeht, dass die Unterschiede der Oele aus der unreifen und reifen Pflanze ziemlich bedeutend sind, so eignet sich doch das Koriander-Oel wegen der Veränderlichkeit des den Wanzengeruch bedingenden Körpers schlecht zum Studium der Oel-Entwickelung in der Pflanze.

Umney[2]) betont das häufige Vorkommen von Verfälschung des Korianderöles in den Jahren 1893 und 1894, als deren Ursache die abnorme Höhe des Preises der Fructus Coriandri erscheint, mit deren Nachlassen auch die Qualität des Korianderöles sich bessern wird. Als *Eigenschaften echten Korianderöles* bezeichnet Umney ein spec. Gew. von 0,870—0,885 bei 15°, Löslichkeit in dem dreifachen Volumen 70 %igen Alkohols, Rotation von + 6 bis + 14 und ein Gehalt von mindestens 45 % Koriandrol bezw. zwischen 190 und 200° siedenden Oeles. Die Verfälschung geschieht mit Orangenöl, wodurch die Rechtsdrehung gesteigert (bis + 24,5) und das specifische Gewicht erniedrigt wird, oder auch mit Terpentinöl, wodurch das Oel linksdrehend wird; in beiden Fällen ist die Löslichkeit in 70 %igem Spiritus bedeutend herabgesetzt. Auch die charakteristische Viskosität des Korianderöles wird durch beide Substitutionen verringert. Die Koriandrolmenge war in zwei verfälschten Specimina auf ⅓—⅕ herabgesetzt.

*Kümmelöl.* In neuerer Zeit ist das *Carvol verfälscht* vorgekommen. Ein billiges Carvol, auch „dreifach concentrirtes Carvol"

1) Ber. 1895, Oct. S. 12. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, S. 947.

genannt, zeigte nach Schimmel u. Co.[1]) ein specifisches Gewicht von 0,933 bis 0,944, während reines Carvol 0,963 zeigt. Es handelte sich um ein fractionirtes Kümmelöl von wesentlich geringerem Werthe als reines Carvol, dem man noch mit 5 % Alkohol nachgeholfen hatte.

Das *specifische Gewicht der Destillate aus den verschiedenen Kümmelsorten* war im Jahre 1895 höher als im vorigen. Ob daran klimatische oder besondere Bodenverhältnisse schuld sind, können Schimmel u. Co.[2]) nicht mit Bestimmtheit sagen, vielmehr lassen sich darüber nur Vermuthungen aufstellen. Das specifische Gewicht von normalem Kümmelöl soll zwischen 0,908 und 0,910° C. liegen. Oele mit geringerem specifischen Gewicht sind minderwerthig, weil ihnen ein Theil des werthvollen Carvols entzogen ist.

*Laifun* ist nach Schimmel u. Co.[3]) ein rohes, etwas wasserhaltiges *Borneol* und höchst wahrscheinlich mit dem öfter, unter anderen auch von Flückiger beschriebenen Ngaïkampher von Blumea balsamifera D. C. identisch. Es wird von den Chinesen als Einreibung gegen nervösen Kopfschmerz verwendet und bildet eine dicke, mit zahlreichen Kryställchen durchsetzte Paste.

*Lavendelöl.* G. Massol[4]) machte Angaben über das *specifische Gewicht* und das *Drehungsvermögen von Lavendelöl und Spiköl* und vergleicht seine Beobachtungen mit denen anderer französischer Forscher. Die Angaben der verschiedenen Autoren gehen weit auseinander, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

| | | Massol. | Buignet. | Bruylants. |
|---|---|---|---|---|
| Lavendelöl . | Spec. Gew. bei 15° | 0,930 | 0,886 | 0,876 |
| | Opt. Drehung $\alpha_D$ | — 3°,70 | — 21°,20 | — 2°,29 |
| Spiköl . . | Spec. Gew. bei 15° | 0,935 | 0,886 | 0,908 |
| | Opt. Drehung $\alpha_D$ | + 9°,66 | + 3°,30 | — 0°,34 |

Nach Beobachtungen von Schimmel u. Co.[5]), welche beim Lavendelöl durch Bestimmung des Estergehaltes und beim Spiköl durch Bestimmung des Alkoholgehaltes, sowie durch die Löslichkeitsproben ergänzt wurden, hat gutes Lavendelöl das spec. Gew. 0,885—0,895. Die optische Drehung schwankt zwischen — 3° und — 8° im 100 mm Rohr. Gutes Spiköl hat das spec. Gew. 0,905 bis 0,920, optische Drehung + 1° bis + 9° im 100 mm-Rohr.

Die extra feinen *Lavendelöl-Sorten* von 38 bis 40 % Estergehalt werden nach Angaben von Schimmel u. Co.[6]) in den höchstgelegenen Regionen der Departements Alpes maritimes und Basses Alpes, nahe der italienischen Grenze, destillirt. Es ist eine alte Erfahrung, dass je höher die Lage der Stationen, desto grösser die Feinheit des Parfüms ist.

Umney[7]) spricht die Ueberzeugung aus, dass der in Deutsch-

1) Ber. 1895, April S. 41. 2) ebenda Oct. S. 23. 3) ebenda April S. 74. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, I. 49. 5) Ber. 1895, April S. 43. 6) ebenda Oct. S. 25. 7) Pharm. Journ. Transact. 1895. 947.

land gemachte Versuch, die *Feinheit des Lavendelöles* auf die darin enthaltenen Ester (Essigsäure-Linalyl- und Geranylester, Buttersäure-Linalylester) zurückzuführen, als nicht zum Ziele führend anzusehen sind, und dass die Gegenwart von feinem Linalool, Cineol und möglicherweise von anderen Körpern das Aroma wesentlich modificiren, so dass die ausschliesslich auf die Procente der Ester basirte Schätzung des Werthes für Parfümeriezwecke keineswegs zutrifft. Englisches Lavendelöl (aus Mitcham), das von Umney in den Jahren 1884—91 constant untersucht wurde, ergab ein specifisches Gewicht von 0,885—0,900. Das höchste specifische Gewicht ergab sich in den früheren Jahrgängen, ohne dass jedoch die Lieblichkeit des Parfüms dadurch Modificationen erfahren hat. Die Rotation schwankt zwischen — 7 und 9; alle Proben lösen sich in 2—3 Volumina 70 %igem Alkohol. Die Esterprocente in Mitchamöl haben Schimmel u. Co. auf etwa 7 % angegeben, doch fand sich der Estergehalt in einem bei Ewell in Surrey 1891 destillirten Lavendelöl gleich 9,3 %. Dieses Oel enthielt eine beträchtliche Menge Cineol. Bei dem echten französischen Lavendelöl scheint das specifische Gewicht zwischen 0,884—0,894 % zu schwanken. Die feineren Qualitäten werden alle aus Lavandula vera in Lagen von 4000 Fuss erhalten. Die aus niederen Lagen stammenden, zu deren Bereitung Lavandula spica mitbenutzt wird, haben ein höheres specifisches Gewicht und auch ein stärkeres Rotationsvermögen. Hier ist die Bestimmung der Ester von grossem Werthe, da das Oel von Lavandula spica keine Ester enthält. Die grösste Estermenge, welche Umney in echtem französischen Lavendelöl constatirte, betrug 37,5 %, doch kommt bis 40 % vor, ohne dass, nach Umney's Ansicht, das französische Oel dadurch feiner an Aroma als das Mitchamöl ist. In verfälschten französischen Oelen kann der Estergehalt auf 15,4 sinken, in schlechteren Qualitäten auf 30—32. Spiköl löst sich leicht in 70 %igem Alkohol, unterliegt übrigens ebenfalls der Verfälschung (eine von Umney untersuchte Probe enthielt 88 % Terpentinöl und löste sich nicht in 100 Th. 70 %igem Alkohol).

*Ledumcampher* aus dem ätherischem Oele von Ledum palustre ist nach E. Hjelt[1]) ein Sesquiterpenalkohol der Formel $C_{25}H_{26}O$ und zeigt die grösste Uebereinstimmung mit dem Patchoulikampher. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Sesquiterpen, das Leden, welches bei 255° siedet.

*Limettöl* nach Untersuchungen von E. Gildemeister[2]). Man unterscheidet die westindische und die südeuropäische Limette. Die westindische Limette, Citrus medica L. var. acida Brandis (lime) wird auf Montserrat, Dominica und Jamaica cultivirt. Sie bringt kleine eiförmige schwefelgelbe Früchte hervor, welche sehr citronensäurehaltig sind. Aus der Fruchtschale wird ein citralhaltiges Oel gepresst, welches, abgesehen von seiner Intensität, im Geruch von Citronenöl kaum zu unterscheiden ist; dagegen ist

1) Chem. Ztg. 1895, 2126. 2) Archiv der Pharm. 1895, 174.

das beim Einkochen des Saftes als Nebenproduct erhaltene destillirte Oel von unangenehmem Geruch. Die Früchte der südeuropäischen Limette (Citrus Limetta Risso) besitzen einen süssen Saft und werden in Calabrien cultivirt. Die Früchte sind citronengelb, aber mehr kugelrund. Die Gewinnung des Limettöles geschieht auf die bei den übrigen Aurantiaceen übliche Weise, durch Auspressen der Fruchtschalen mit der flachen Hand. Seine Production ist nur sehr unbedeutend und dementsprechend hat das Oel practisch nur geringes Interesse. Das ätherische Oel der süssen Limette enthält: Rechtslimonen, Linkslinalool und Linkslinalylacetat, gleicht also in seiner Zusammensetzung fast dem Bergamottöl, in dem ausser diesen drei Körpern noch Dipenten vorkommt. Das Oel hat eine bräunlich-gelbe Farbe, 0,872 spec. Gew. bei 15° und dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Der sehr angenehme Geruch erinnert lebhaft an Bergamottöl resp. Linalylacetat.

*Cedro-Oel* aus der Fruchtschale der Citronatcitrone, Citrus medica Risso, stellt nach Schimmel u. Co. [1]) eine gelbliche Flüssigkeit von angenehmem, an Citral bezw. an Citronenöl erinnerndem Geruch dar. In physikalischer und chemischer Beziehung ist das Cedroöl wenig vom Citronenöl verschieden. Sein spec. Gew. beträgt 0,871, Drehung + 67° 8′. Aechtes Cedroöl ist im Handel nicht zu haben. Sein Preis von etwa 600 Mk. für 1 kg würde in keinem Verhältnisse zum Werthe stehen. Was im Handel als Cedroöl angeboten wird, ist eine mit Hülfe von Citronenöl dargestellte Mischung.

*Linaloeöl* enthält nach Barbier und Bouveault [2]) 90 % Licareol (Linalool), 2 % Licarhodol (Geraniol), 3 % Sesquiterpen, 0,1 % Methylheptenon, 0,1 % eines zweiatomigen Terpens, 0,1 % eines vieratomigen Terpens. Auch Schimmel u. Co. haben das Vorhandensein von Geraniol und Methylheptenon im Linaloeöl (Bericht vom October 1894) nachgewiesen. Das Methylheptenon kommt nach Schimmel u. Co. [3]) ausser im Linaloeöl noch im Lemongrasöl, ferner im Citronellöl und Palmarosaöl vor; dieses Keton scheint überhaupt ein häufiger Begleiter des Linalools, Geraniols und Citrals zu sein und wird sicher noch in manchem anderen ätherischen Oele nachgewiesen werden.

Tiemann und Semmler [4]) stimmen der von Schimmel u. Co. vertretenen Ansicht zu, wonach die Alkohole $C_{10}H_{18}O$ vom Siedep. 198—200° aus Lavendelöl, Bergamottöl, Petitgrainsöl, Neroliöl sämmtlich mit dem Linalool identisch sind. Die kleinen Verschiedenheiten, welche diese Alkohole im Geruch und in den physikalischen Eigenschaften zeigen, sind sicherlich nur auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen.

Durch Reduction des *Linalools* mit metallischem Natrium oder Zinkstaub erhielt Semmler [5]) einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$,

1) Ber. 1895, Oct. S. 18. 2) Compt. rend. 121, 168. 3) Ber. 1895, Oct. S. 26. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 2126. 5) ebenda 1895.

dem er den Namen *Linaloolen* giebt. Dieser siedet bei 165—168°, besitzt bei 20° ein spec. Gew. von 0,7882 und den Brechungsindex *nD* 1,455, woraus auf zwei doppelte Bindungen geschlossen wird, und wonach also das Linaloolen der olefinischen Reihe angehört. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure geht es unter Ringschliessung in einen Benzolabkömmling über, welcher bei 165—167° siedet und bei 17° ein spec. Gew. von 0,8112 hat. Der Brechungsindex *nD* 1,4602 des neuen, Cyclo-Linaloolen genannten Kohlenwasserstoffs macht das Vorhandensein nur einer doppelten Bindung wahrscheinlich.

*Melissen-Oel aus frischem Kraut* haben Schimmel u. Co.[1]) mit folgendem Ergebniss destillirt:

1. Frisches Kraut (Blätter und Stengel) im Beginn der Blüthe stehend. Oel-Ausbeute ganz minimal, nämlich 0,014 %. Specifisches Gewicht des Oeles 0,924. Drehungswinkel + 0° 30′. Das Oel besitzt angenehmen Melissen-Geruch.
2. Frisches Kraut in voller Blüthe stehend. Oel-Ausbeute 0,104 %. Specifisches Gewicht des Oeles 0,894. Dasselbe ist optisch inactiv. Der Geruch ist weniger angenehm als der des ersteren Oeles. Citral und Citronellal lassen sich in dem Oel deutlich durch den Geruch erkennen.

Der versuchte Nachweis der Aldehyde nach dem Doebner'schen Verfahren führte zu keinem entscheidenden Ergebniss, da in beiden Fällen die erhaltenen Säuren bei etwa 208° zu schmelzen begannen und sich erst bei 225° vollständig verflüssigt hatten. Wahrscheinlich liegt ein Gemenge der bei 197—200° schmelzenden Citralverbindung mit der bei 225° schmelzenden Citronellalverbindung vor. Brauchbare Resultate haben die Versuche mit der Destillation von frischem Melissenkraut somit nicht ergeben. Ein reines ätherisches Oel aus solchem würde sich so hoch im Preise stellen, dass die practische Verwendung vollständig ausgeschlossen wäre. Wenn man jedoch nach dem Ergebniss der Versuche die Anwesenheit von Citral und Citronellal als ziemlich sicher annehmen kann, so würde der indirecte Erfolg derselben der sein, dass sich das ächte Melissen-Oel durch eine geeignete Composition dieser beiden Körper ersetzen lässt.

*Aetherisches Oel von Monarda fistulosa* L. hat Edw. Kremers[2]) selbst destillirt und untersucht. Von Interesse ist das Vorhandensein reichlicher Mengen von Carvacrol, während dieses in dem früher von Schroeter untersuchten Oele von Monarda punctata nicht vorhanden, sondern durch Thymol ersetzt war. Ob übrigens die beiden Oele sich constant dadurch von einander unterscheiden, muss als zweifelhaft gelten, da ja auch Thymus europaeus manchmal Thymol, manchmal auch Carvacrol, manchmal auch beide producirt. Auch ist hervorzuheben, dass Kremers in dem auffallend roth gefärbten Oele, das durch Rectification nicht farblos gemacht werden konnte, einen krystallinischen, wahrscheinlich zu den Phenolen gehörigen Farbstoff fand. Auch über die Bedeutung

1) Ber. 1895, Oct. S. 58. 2) Pharm. Rundschau 1895, 208.

dieses Stoffes müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben. Constant ist er jedenfalls nicht, da das ätherische Oel von Monarda fistulosa aus einem anderen Jahrgange nicht die rothe Färbung zeigte.

*Muskatöl.* Umney bemerkt, dass in nicht rectificirtem englischen Oele sich eine beträchtliche Menge zumeist aus Myristicinsäure bestehendes Fett findet [1]).

Bei der *Darstellung von Nelkenöl* wurde die schon früher erwähnte Beobachtung gemacht, dass die bisher übliche Gewinnung der ätherischen Oele, nach der alle Rohmaterialien in fast gleicher Weise mit Dampf behandelt wurden, den fortschreitenden Erfahrungen auf dem Gebiete der Chemie gegenüber nicht Stand halten konnte. Der Bericht von Schimmel u. Co. [2]) sagt darüber: Es ist zuweilen erstaunlich, wie gewaltig Beschaffenheit des Oeles und Ausbeute durch die Art des Destillationsverfahrens beeinflusst werden. Soweit bis jetzt bekannt war, besteht das Nelkenöl aus Eugenol, einem specifisch schweren Phenol und aus Caryophyllen, einem specifisch leichten Sesquiterpen. Mit diesen beiden Bestandtheilen lässt sich aber kein Nelkenöl herstellen, es fehlt noch der den Nelkenblüthen eigenthümliche würzige Geruch, das wesentliche Unterscheidungsmerkmal des Nelkenöles vom Nelkenstielöl. Nur wenig von diesem Körper ist im Nelkenöl enthalten, so wenig, dass es bisher nicht gelang, ihn chemisch näher kennen zu lernen. Nur das konnte man mit einiger Sicherheit annehmen, dass er specifisch leichter als Wasser und leichter flüchtig als Eugenol und Sesquiterpen ist. Als Sch. u. Co. nun die Nelkenverarbeitung in einem wesentlichen Puncte änderten, erhielten sie das überraschende Resultat, dass das Nelkenöl unter entsprechender Erhöhung der Ausbeute an dem erwähnten charakteristischen Bestandtheil reicher und infolge dessen auch specifisch leichter geworden war; das specifische Gewicht betrug 1,050—1,055 gegen 1,060—1,066 bei der früheren Arbeitsweise. Durch die frühere längere Destillationszeit war er also bisher grösseren Theils zu nicht flüchtigen Verbindungen umgewandelt oder zu in Wasser leicht löslichen werthlosen Producten zersetzt worden. Das specifische Gewicht des Nelkenöles kann demnach 1,05—1,068 betragen. Reines, normales Nelkenöl aber, wie es in der Gewürznelke vorhanden ist, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,050—1,056. (Das D. A.-B. verlangt mindestens 1,060.)

Ueber *Bromderivate des Eugenols und des Isoeugenols* haben Hell [3]) und Hell und Portmann [4]) gearbeitet. Bei Einwirkung von Brom auf Eugenol entsteht das Dibromeugenoldibromid $C_6HBr_2(OH)OCH_3C_3H_5Br_2$, aus welchem die beiden Bromatome der Seitenkette durch Erhitzen mit Zinkstaub entfernt werden können. Das so gewonnene Dibromeugenol kann leicht in den Dibromeugenolmethyläther übergeführt werden, dieser giebt beim Bro-

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, 947. 2) Ber. 1895, Oct. S. 29.
3) Ber. d. d. chem. Ges. XXVIII, 2082. 4) ebenda 2088.

miren Dibromeugenolmethylätherdibromid $C_6H_4Br_2(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$. Lässt man dagegen Brom auf Methyleugenol einwirken, so entsteht das Monobromeugenolmethylätherdibromid. Wird Isoeugenol in der Kälte bromirt, so erhält man immer nur, auch bei Ueberschuss von Brom, das Monobromisoeugenoldibromid. Bei der Bromirung des Isoeugenolmethyläthers tritt das Brom nur in die Seitenkette ein, es entsteht Isoeugenolmethylaetherdibromid. Die in der Seitenkette befindlichen Bromatome des Monobromisoeugenoldibromids können mit Zinkstaub nicht beseitigt werden, was als ein bemerkenswerther Unterschied gegenüber dem Verhalten der Eugenolbromide hervorgehoben werden muss. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Isoeugenoläthylätherdibromid wird alles Brom herausgenommen, es entsteht ein Alkoholat $C_6H_3.OCH_3.OC_2H_5.CH:C(OC_2H_5)CH_4$. Bringt man diese Verbindung mit verdünnten Säuren zusammen, so wird $OC_2H_5$ unter Erwärmung als Alkohol abgespalten, Hydroxyl tritt an seine Stelle und es wird die bei 56—57° schmelzende Verbindung $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CH:C(OH).CH_3$ gebildet.

*Orangenblüthenöl.* Durch Tiemann und Semmler waren schon einige Bestandtheile des Neroliöles bekannt; unbekannt war bis jetzt aber der Träger des charakterischen Geruches der Orangeblüthe. Schimmel u. Co.[1]) ist jetzt die Feststellung der chemischen Natur dieses Körpers und seine Synthese geglückt. Die Bekanntgabe der Einzelheiten dieser Entdeckung wird zur Zeit aus geschäftlichen Rücksichten noch geheim gehalten. Der charakteristische Bestandtheil des Neroliöles ist nur in sehr geringer Menge — etwa 1½ % — darin enthalten. Er ist von sehr kräftigem, angenehmem Geruch, der besonders dann zur Geltung kommt, wenn man ihn mit den anderen bekannten Bestandtheilen im richtigen Verhältniss mischt. Der Orangenblüthengeruch ist somit kein einheitlicher, sondern kommt, wie dies auch Tiemann und Semmler betonen, erst durch die gemeinsame Wirkung verschiedener Riechstoffe zu Stande. Aus diesen durch zahlreiche practische Versuche bestätigten Gründen haben Sch. u. Co. von einer Einführung des Körpers in reinem Zustande absehen müssen; sie haben dagegen unter Zugrundelegung der auf wissenschaftlichem Wege ermittelten Zusammensetzung des natürlichen Oeles, ein künstliches Neroliöl zusammengestellt, welches dem Naturproduct aus den frischen Blüthen von Citrus bigarradia vollkommen entspricht und bei dessen Verwendung jede Aenderung der von dem Parfümeur seither benutzten Vorschriften unnöthig ist. Der charakteristische Bestandtheil ist in dem künstlichen Oel etwas reichlicher vertreten, so dass es etwas kräftiger als das Naturproduct wirkt. Das neue Product kommt unter dem Namen *„Neroli Schimmel & Co."* in den Handel. Dasselbe steht in keinerlei Beziehung zu dem von Schimmel u. Co. im Jahre 1875 eingeführten und wegen seines an Orangeblüthen erinnernden Geruches mit dem Namen Nerolin belegten Product.

1) Ber. 1895, April u. Oct.

*Pastinak-Oel* haben Schimmel u. Co.[1]) mit folgendem Ergebniss destillirt. Der Oelgehalt war 1,7 %. Das specifische Gewicht des Oeles ist 0,878. Der Drehungswinkel — 0° 30′ bei 16°. Die Verseifungszahl wurde zu 271 ermittelt. Das Oel ist dem Heracleum-Oel sehr ähnlich. Sein Hauptbestandtheil ist Buttersäureoctylester.

Zur *Prüfung des Patchouly-Oeles* berichtete Ed. Hirschsohn[2]). Die untersuchten Oele besassen alle eine sehr geringe Löslichkeit in Alkohol, was mit den Angaben, wonach sich das Oel in gleichem Volum 90 %igen oder 10—12 Vol. 70 %igen Alkohols lösen soll, nicht übereinstimmt. Entweder ist diese Angabe nicht richtig oder aber die im Handel vorkommenden Oele sind mit einem in Alkohol schwer löslichen Oele versetzt.

*Petersilienöl aus frischen Blättern.* Der Umstand, dass das aus dem Samen destillirte Petersilienöl des Handels den eigentlichen Geruch und Geschmack der Petersilie nur in geringem Maasse besitzt, veranlasste Schimmel u. Co.[3]), mit der Verarbeitung von frischem, selbst gebautem Kraut einen grösseren Versuch zu machen. Die Destillation ergab ein prächtiges Oel mit dem vollen natürlichen Geruch der frischen Petersilie, das sich in der Fabrication concentrirter Gewürze oder conservirter Speisen ausgezeichnet verwenden lassen dürfte. Die Oelausbeute betrug 0,06 bis 0,08 %. Es würden somit 6 g Oel dem Aroma von 10 kg frischer Petersilie gleichkommen. Das Oel ist dünnflüssig von grüngelber Farbe. Es besitzt ein spec. Gew. von 0,923 bei 15°. Sein Drehungswinkel ist + 3° 10′ bei 28°. In der 5. Fraction (96—135°) waren 4,8, in der 6. Fraction (135—160) 15,17 % Apiol enthalten.

*Peucedanum-Oel.* Aus der trockenen Wurzel von Peucedanum officinale L. erhielten Schimmel u. Co.[4]) 0,2 % eines gelbbraunen Oeles von sehr intensivem und anhaftendem, aber wenig angenehmem Geruch, der am meisten an Senegawurzel erinnerte. Beim Stehen in der Kälte schied sich aus dem Oele ein fester Körper ab, der abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt in etwas gelblichen, bei 100° schmelzenden Blättchen erhalten wurde. Da das Oel sowohl freie Säuren wie Ester enthielt, so wurde eine Verseifung vorgenommen, welche als Verseifungszahl 62 ergab. (Hierin ist die freie Säure mit einbegriffen.) Das specifische Gewicht des Oeles war 0,902 bei 15°, der Drehungswinkel + 29° 4′ bei 15°.

Zur *Werthbestimmung des Pfefferminzöles* lieferte A. Bukowsky[5]) einen Beitrag, wobei von der Annahme ausgegangen wird, dass die Güte des Ol. Menthae von der geringeren Menge der ungesättigten Verbindungen und der grösseren Menge der gesättigten Verbindungen abhängt. Ver-

---

1) Ber. 1895, Oct. S. 31. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 98. 3) Ber. 1895, Oct. S. 58. 4) ebenda April S. 73. 5) Durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, Nr. 47.

fasser untersuchte 15 verschiedene Sorten von Ol. Menthae — polnische, deutsche und englische Producte — und bediente sich zu ihrer Werthbestimmung der von H. Andres vorgeschlagenen Jodmethode von Hübl. Da die gesättigten Verbindungen bei höherer Temperatur sieden als die ungesättigten, so unterwarf Verfasser die zu untersuchenden Oelsorten einer fractionirten Destillation und bestimmte die Mengen, welche bis 160° C. und von 160° C. bis 220° C. destillirten. Bei der Ausführung der Analysen hielt sich Verfasser streng an die Vorschrift von Hübl. In eine 150 cc fassende Kochflasche wurde 1 g Pfefferminzöl in 10 cc Chloroform gelöst und zu der Lösung aus einer Bürette 20 cc der Jodlösung von Hübl hinzugesetzt. Falls sich die Mischung nach einiger Zeit entfärbte, so wurden weitere 5—15 cc der Hübl'schen Lösung hinzugegeben und das Gemenge 12 Stunden der Ruhe überlassen. Darauf wurden 30 bis 50 cc einer frisch bereiteten 10 %igen Jodkalilösung hinzugegeben, die Flüssigkeit mit 50 cc Wasser verdünnt, und der Jodüberschuss mit einer decinormalen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zurücktitrirt. Die Endreaction gab eine 1 %ige Stärkekleisterlösung an. Die Lösung von Hübl wurde bereitet, indem eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid in 500 cc Alkohol mit einer Lösung von 25 g Jod in 500 cc Alkohol gemengt wurde. Die Bestimmung des Jods in dem Gemenge geschah nach 12 Stunden vermittels einer decinormalen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium. Die Menge des in der Lösung enthaltenen Jodkaliums hängt von der Löslichkeit des gebildeten Niederschlages von Jodquecksilber ab. Das zur Lösung des Ol. Menthae gebrauchte Chloroform siedete bei 61,5° C. und besass bei 15° C. das specifische Gewicht 1,498. Aus seinen Analysen zieht Verfasser den Schluss, dass die guten Oelsorten eine unter 81 liegende Jodzahl besitzen. Im Allgemeinen schwankte diese Zahl zwischen 54,10 und 102,97. Dementsprechend schwankte die Menge des Destillates von 160° C. bis 220° C., zwischen 96 cc und 86 cc.

Die *Pfefferminzöle des Handels* haben Schimmel u. Co.[1]) von dem *Standpunct der wichtigsten Pharmakopöen* einer Betrachtung unterzogen. Die drei hauptsächlichsten Sorten des Pfefferminzöles, das englische, amerikanische und japanische, zeigen in ihren physikalischen Eigenschaften, ganz abgesehen von Geruch und Geschmack, immerhin bemerkenswerthe Unterschiede. Da nun bei der Feststellung der Prüfungsmethoden des Pfefferminzöles für die Pharmakopöen der verschiedenen Länder bald das eine, bald das andere Oel als Grundlage gedient haben mag, so ist es nicht zu verwundern, dass die Anforderungen der einzelnen Pharmakopöen in vielen Beziehungen von einander erheblich abweichen, und dass häufig Oele des einen oder anderen Ursprungs absichtlich oder unabsichtlich ausgeschlossen werden. Nach den

1) Ber. 1895, April S. 50.

Anforderungen, welche die Pharmakopöen an das Pfefferminzöl stellen, sind als officinell zu betrachten:

Englisches Pfefferminzöl nach: D. A. B. III; Brit.; Austr.; Fenn.; Helvet.

Englisches und amerikanisches nach: Hisp.; Ital.; Gall.; Belg.; Dan.; Hung.; Norweg. (deutsches und französches Oel zulässig; Suec.)

Amerikanisches nach: Nederl.; Amer.

Japanisches (von Mentha arvensis L. var. piperascens Holmes) nach: Japon.

Deutsches nach: Russ.

Hierzu ist zu bemerken, dass vielfach nur die Angaben über specifisches Gewicht, Löslichkeit u. s. w., die aber oft widersprechende sind, dazu führen, dass man sagen kann, welcher Herkunft das Oel sein soll. — Als officinell im Sinne des Deutschen Arzneibuches ist das englische Oel zu betrachten. „Das Oel soll klar mischbar mit Weingeist sein, selbst mit verdünntem", lautet die Vorschrift, welche insofern nicht ganz correct ist, als man unter Mischbarkeit mit verdünntem Weingeist nur die Eigenschaft, sich in jedem Verhältniss mit verdünntem Weingeist zu mischen, verstehen kann, eine Eigenschaft, welche jedoch kein Pfefferminzöl besitzt. —

Die in mehreren Pharmakopöen, aber stets in anderer Weise, vorgeschriebene Probe auf Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist werthlos. — Da im Handel öfters amerikanisches Oel, dem das Menthol entzogen worden ist, angetroffen wird, so ist die Erstarrungsprobe für diese Sorte von Wichtigkeit. Beim englischen Oele dürfte sich die Entfernung eines Theils des Menthols nicht lohnen, da das Oel bedeutend theurer als Menthol ist. — Zur Identificirung des Pfefferminzöles führen verschiedene Pharmakopöen Farbreactionen an. Am schönsten und charakteristischsten ist die durch Eisessig hervorgerufene Farberscheinung. Mischt man im Reagensrohre 5 Tropfen amerikanisches oder englisches Oel mit 1 cc Eisessig, so tritt nach Verlauf von einigen Stunden eine blaue Färbung ein, die allmählich an Intensität zunimmt und nach etwa 24 Stunden ihr Maximum erreicht. Dann zeigt amerikanisches Oel im durchfallenden Lichte ein tiefes Dunkelblau, während es im auffallenden Lichte prachtvoll kupferfarbig fluorescirt. Bei englischem Oel ist diese Erscheinung weniger intensiv, oft tritt nur eine hellblaue Färbung mit schwach röthlicher Fluorescenz ein. Japanisches Oel allein zeigt die Reaction, so weit bis jetzt die Erfahrungen reichen, nicht. Die Mischung bleibt vollkommen farblos. Gelindes Erwärmen, Eintauchen des Reagensglases in ein siedendes Wasserbad beschleunigen das Eintreten der Reaction bedeutend. Hierbei erhält man aber ein viel weniger reines Blau, sondern eine mehr violette Nuance. Eins ist jedoch zum Gelingen nothwendig, nämlich der Zutritt von Luft. Schliesst man diese vollständig ab, so ist auch nach mehreren Tagen, selbst beim amerikanischen Oel, keine Färbung

wahrzunehmen. Der Vorgang dürfte demnach als eine Oxydationserscheinung aufzufassen sein, eine Annahme, welche auch dadurch gestützt wird, dass, wenn man nach Vorschrift der U. S. Pharmacopöia 2 cc Oel mit 1 cc Eisessig und 1 Tropfen Salpetersäure mischt, eine ähnliche Färbung in viel kürzerer Zeit eintritt. Zu bemerken ist, dass hierbei aber auch das japanische Oel eine geringe violette Färbung annimmt. Von weiteren Farbreactionen sei noch erwähnt, dass nach der U. S. Ph. eine Lösung von 1 cc Oel in 5 cc Alkohol beim Erwärmen mit 0,5 g Zucker und 1 cc Salzsäure eine tiefblaue oder violette Farbe annimmt. Auch färbt sich nach der italienischen Pharmakopöe Pfefferminzöl nach Zusatz von etwas Chloralhydrat und einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure roth. Die Ursache des Entstehens dieser Farberscheinungen ist ebenso wenig bekannt wie die Zusammensetzung der Körper, welche dieselben hervorrufen. Practisch ist ihnen nur sehr geringe Bedeutung beizumessen. — Die Verpuffungsprobe mit Jod besitzt keinen grossen Werth, da sich eine Beimischung von Terpentinöl, dessen Entdeckung sie bezwecken soll, wenn es in solchen Mengen vorhanden ist, dass Verpuffung oder stärkere Erhitzung eintritt, auch durch Verringerung des specifischen Gewichts, beim englischen Oele ausserdem noch durch Verminderung der Löslichkeit in 70 %igem Alkohol zu erkennen giebt.

Neuerdings ist es H. Haensel[1]) gelungen, sein Verfahren der *Darstellung terpenfreier ätherischer Oele* auch auf das *japanische Pfefferminzöl* mit Erfolg anzuwenden. Dieses Fabricat besitzt alle Eigenschaften des aus Mitchamöl hergestellten Pfefferminzöles und ein specifisches Gewicht von 0,905 bei 18° C. Der Charakter des japanischen Pfefferminzöles ist gänzlich verschwunden; das Product ist billig.

Ueber *Umwandlungen des Rechts- und Links-Menthylamins* berichtet Kishner[2]). Das Links-Menthylamin $C_{10}H_{19}NH_2$ erhielt er durch Reduction des L.-Menthonoxims mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung. Beim Erwärmen des Chlorwasserstoffsalzes des L.-Menthylamins mit Kaliumnitrit in wässriger Lösung entstehen Rechts-Menthen, Menthol und ein flüssiger Alkohol von tertiärem Charakter. Das salpetrigsaure Salz ist eine sehr beständige Verbindung. Beim Erhitzem desselben in trockenem Zustande entsteht hauptsächlich ein flüssiges Isomeres des Menthols. — Das Rechts-Menthylamin wurde durch Erhitzen von Menthol mit ameisensaurem Ammonium im zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhalten. Das Chlorwasserstoffsalz desselben zersetzte sich mit Kaliumnitrit schon bei Zimmertemperatur und bildete hauptsächlich Menthen. Das salpetrigsaure Salz zersetzte sich sehr leicht unter Entwicklung von freiem Stickstoff.

*Poleyöl.* Eine Reihe neuer *Pulegonderivate* sind von A.

1) Ber. 1895, Oct. 2) Chemiker Ztg. 1895, 19, 2083.

Baeyer und F. Henrich[1]) dargestellt worden. Es ist ihnen gelungen, unter geeigneten Bedingungen eine krystallinische Bisulfitverbindung zu erhalten, aus welcher durch Kalilauge reines Pulegon gewonnen werden kann. Dieses siedet bei 15 mm Druck bei 100—101°. Das Semicarbazid des Pulegons schmilzt bei 172° und spaltet beim Kochen mit Säuren wieder reines Pulegon ab. Hydrochlorpulegon entsteht, wenn man Pulegon unter Kühlung in Eisessigchlorwasserstoff einträgt und das Ganze nach ¼stündigem Stehen auf Eis giesst. Das krystallinisch erstarrende Oel wird auf Thon abgesaugt und aus Ligroin umkrystallisirt. Schmelzpunct 24—25°. Durch Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge wird Pulegon regenerirt. Nitrosopulegon erhält man auf folgende Weise: 2 cc Pulegon mit 2 cc Ligroin und 1 cc Amylnitrit vermischt und mit Eis gekühlt, werden mit einer ganz geringen Menge Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit tritt Trübung ein und die Masse erstarrt zu einem Brei von feinen aus Nitrosopulegon bestehenden Nadeln. Durch Umkrystallisiren kann der Körper nicht gereinigt werden, da er sich hierbei zersetzt.

*Pomeranzenöl aus unreifen Früchten* besitzt ein von allen Pomeranzenölen sehr verschiedenes Parfüm. Früher verwendete man, um die geschmackgebenden Bestandtheile der unreifen Pomeranzenfrüchte zu benutzen, dieselben nur in Tincturenform, allein es wird hierbei nur ein kleiner Theil des ätherischen Oeles in Lösung gebracht. Bei Compositionen ist das ätherische Oel aus unreifen Pomeranzen eine willkommene Vervollständigung und wird für diesen Zweck thatsächlich gern verwendet. — Die Menge der werthvollen sauerstoffhaltigen Bestandtheile differirt bei Pomeranzenöl mehr als bei irgend einem anderen, auch wenn unzweifelhaft reines Oel zur Verarbeitung gelangt. Das liegt nach Ansicht von H. Haensel[2]) neben der verschiedenen Reife der Früchte an den verschiedenen Arten von Aurantiaceen, von welchen die Früchte gewonnen werden, und nur durch eine sogenannte Reincultur könnte sich das ändern. Dass dies in einem Lande wie Italien die grössten Schwierigkeiten bereitet, ist klar. Bei Anwendung nur der sauerstoffhaltigen Bestandtheile des Pomeranzenöles ist allein die Gewähr einer sich stets gleichbleibenden Qualität zu erhalten. Das terpenfreie Pomeranzenöl (0,907 spec. Gew.) bietet dieselbe.

*Rainfarnöl* hat neuerdings als bestes Ausgangsmaterial für Gewinnung von Thujon (Tanaceton) eine erhöhte wissenschaftliche Bedeutung gewonnen. In dem bei der Thujon-Darstellung abfallenden Oele haben Schimmel u. Co.[3]) Kampher und Borneol nachgewiesen. Bei der fractionirten Destillation schied sich, als das Thermometer auf 205° gestiegen war, in der Vorlage eine feste krystallinische Masse ab, welche abgesaugt und aus 80%igem Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Geruch und die sonstigen

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXVIII, 652. 2) Berichte 1895.
3) Ber. 1895. Oct. S. 34.

Eigenschaften deuteten auf ein Gemisch von Kampher und Borneol hin. Zur Trennung dieser beiden Körper wurde das seiner Zeit von Haller (Comptes rendus 108, 1308) angegebene Verfahren benutzt, nach welchem das Borneol durch Ueberführung in das Natriumsalz des sauren Bernsteinsäureesters leicht vom Kampher geschieden werden kann. Auf diese Weise wurde eine grosse Menge Kampher und verhältnissmässig sehr wenig Borneol erhalten. Die Identität mit dem Kampher wurde durch Darstellung des bei 116° schmelzenden Kamphoroxims bewiesen. Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab, dass hier nicht der gewöhnliche rechtsdrehende Kampher vorlag, sondern die viel seltenere linksdrehende Modification. Die Drehung des Borneols konnte der zu geringen Quantität wegen nicht bestimmt werden.

Auf Grund seiner Beobachtungen spricht sich auch Wallach[1]) mit aller Entschiedenheit für die *Identität des Thujons* mit den durch Semmler aufgefundenen *Ketonen des Rainfarn-Oeles, Salbei-Oeles* und *Wermuth-Oeles* (Tanaceton, Salvon etc.) aus. Alle diese Ketone geben dieselbe Bisulfitverbindung, dasselbe Oxim (Schmelzp. 54—55°) und dasselbe Tribromid (Schmelzp. 122°). Wallach zeigt ferner, dass Thujon oder Thujonoxim unter geeigneten Bedingungen (Einwirkung von Säuren, hohe Temperatur etc.) in ganz ähnlicher Weise isomerisirt werden wie gewisse Terpene.

Beim Kochen des Thujons (Siedep. 200—201°) mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Isothujon (Siedep. 230—231°) umgewandelt, dessen Oxim bei 119—120° schmilzt. Isothujon wird durch Reduction mit Natrium in einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$, Bihydro-Isothujol, übergeführt, welcher bei der Oxydation ein dem Menthon isomeres Keton $C_{10}H_{18}O$, das Thujamenthon, liefert.

Wird Thujonoxim (Schmelp. 54—55°) mit Chlorphosphor behandelt, so entsteht ein isomeres Oxim vom Schmelzp. 90°, wendet man dagegen Schwefelsäure an, so wird ein drittes Isomeres gebildet, welches den Schmelzpunct 119—120° zeigt. Das letztgenannte Oxim ist identisch mit dem oben erwähnten Isothujonoxim. Durch Reduction der drei isomeren Thujonoxime entstehen drei verschiedene Thujonamine. Das Isothujonaminchlorhydrat giebt bei der trocknen Destillation ein Terpen $C_{10}H_{16}$; ob dasselbe identisch ist mit dem auf gleiche Weise aus dem Thujonaminchlorhydrat dargestellten Thujen, konnte noch nicht festgestellt werden.

Zwischen dem Thujon und dem Carvon bestehen nahe Beziehungen, dies geht unter Anderem daraus hervor, dass das Thujon beinahe ebenso leicht in Carvacrol übergeführt werden kann wie das Carvon. Wallach erhielt beim Kochen des Thujons mit Eisenchloridlösung Carvacrol in einer Ausbeute von 25—30 %. Auch beim Erhitzen des Thujons auf höhere Temperatur entsteht Carvacrol neben Carvotanaceton.

Das schön krystallisirende Thujontribromid $C_{10}H_{13}Br_3O$ wird

1) Liebig's Annal. d. Chem. 286, 90.

von Natriummethylat leicht angegriffen, dabei wird ein Atom Br in Form von HBr abgespalten, ein zweites durch $OCH_3$ ersetzt, während das dritte fest im Molekül gebunden bleibt. Die entstehende Verbindung $C_{11}H_{15}O_2Br$ ist krystallinisch, Schmelzpunct 156—157°, sie zeigt die Eigenschaften eines Phenols, giebt ein krystallinisches Acetat $C_{10}H_{11}Br{}^{OCH_3}_{O(C_2H_3O)}$ und einen Dimethyläther $C_{10}H_{11}Br\left\langle{}^{OCH^3}_{OCH_3}\right.$, und dürfte zum Carvacrol in nahen Beziehungen stehen.

Von *Rautenöl des Handels* scheint nur das deutsche Product, welches nicht weniger als 70% Methylnonylketon enthält, rein zu sein; französische Oele sind nach Untersuchungen von Umney[1]) offenbar mit grossen Mengen Terpentinöl verfälscht, werden beim Abkühlen von 0° nicht fest und geben auch keine krystallinische Verbindung mit Natriumbisulfit.

Ueber *Resedawurzelöl* berichten J. Bertram und K. Walbaum[2]). Dieselben erhielten aus 1300 kg Resedawurzeln 310 g eines hellbraunen, deutlich nach Rettig riechenden Oeles, dessen spec. Gewicht bei 15° 1,067 betrug. Die nähere Untersuchung erwies das Oel als Phenyläthylsenföl $C_6H_5CH_2 . CH_2NCS$.

*Reseda-Geraniol.* Die Darstellung dieses Fabricates hat eine bedeutende Verbesserung erfahren, indem es Schimmel u. Co.[3]) gelungen ist, den früher mehrfach bemerkten Schwefelwasserstoffgeruch vollständig zu beseitigen.

Die *Darstellung von Rosenöl aus Geraniumöl* will Pertsch[4]) nach patentirtem Verfahren in nachstehender Weise bewirken. Geraniumöl wird bei 14 mm Druck destillirt und die hierbei zwischen 120 und 130° übergehende Fraction als „unreines Rhodinol“ besonders aufgefangen, dann zur Reinigung mit Essigsäureanhydrid in Autoclaven erhitzt und abermals fractionirt. Die zwischen 127 und 132° übergehende Fraction, welche den Acetylester des Rhodinols darstellt, wird verseift und das reine Rhodinol im Vacuum fractionirt (120 bis 125°).

Zur *Prüfung des Rosenöls auf Geraniumöl vom Standpuncte des Practikers* lieferte R. Jedermann[5]) (Chemiker eines Konstantinopeler Hauses mit Zweigniederlassung in Kasanlyk) einen werthvollen Beitrag. Giebt der Verfasser auch keine neue, exacte Methode zur Unterscheidung der beiden so oft erwähnten Oele an, so sind seine Ausführungen doch um so wichtiger, als sie uns zeigen, dass fast alle bisher angegebenen Methoden zur Unterscheidung von Rosenöl und Geraniumöl immer nur relativen Werth besitzen, d. h. dass man eine Verfälschung mit Sicherheit auf chemischem Wege nur dann nachweisen kann, wenn man Controlversuche mit einem unzweifelhaft reinen Producte aus der-

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, 27. Apr., 947. 2) Journ. pract. Chem. 1894, 50, 555. 3) Ber. 1895, Oct., S. 36. 4) Pharm. Centralh. 1895, 419. 5) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, Heft 1.

selben Rosenart, in derselben Gegend und unter denselben Witterungsverhältnissen destillirt, anstellen kann. Dem Verfahren, die Unterschiede des specifischen Gewichtes zwischen Geraniumöl und Rosenöl zur Nachweisung von Verfälschungen zu benutzen, steht der Umstand hindernd im Wege, dass die Rosenöle verschiedener Abstammung des weit ausgedehnten ostrumelischen Productionsbezirks je nach Lage und Bodenbeschaffenheit der Gärten und den Witterungsverhältnissen während der Destillationsperiode ebenso sehr wie in Bezug auf Feinheit und Ergiebigkeit des Geruches, so auch hinsichtlich des specifischen Gewichtes verschieden sind, so dass sich durch die Bestimmung desselben noch keineswegs ein sicheres Urtheil über den Werth des betreffenden Oeles fällen lässt. Insbesondere ist noch der mehr oder weniger grosse Stearoptengehalt zu berücksichtigen, der sich durch einige bei der Destillation in Betracht kommende Umstände durchaus ungleichwerthig erweist. Ist beispielsweise die Witterung kühl und regnerisch, und haben die Producenten beim Destilliren genügend kaltes Kühlwasser in reichlicher Menge zur Hand, so werden zumeist stark frierende, also stearoptenreiche Oele erzeugt. Trotzdem gelingt dies nicht in allen Ortschaften, selbst nicht, wenn die vorher angegebenen Bedingungen erfüllt sind. Die Erklärung hierfür sucht man in den verschiedenen Bodenbeschaffenheiten der Gärten. Reines, von Jedermann aus völlig reinem Rosenöl dargestelltes Stearopten, welches bekanntlich geruchlos und ein werthloser Bestandtheil des Rosenöles ist, hat ein spec. Gew. von 0,813, das stearoptenfreie Oel oder Elaeopten ein solches von 0,8730—0,8735. Der Stearoptengehalt der am Balkan erzeugten Oele schwankt zwischen 7 und 30 %, und durch diesen Umstand allein schon dürfte die grosse Verschiedenheit der specifischen Gewichte zu erklären sein. Stellt man nun diesen die ebenfalls schwankenden specifischen Gewichte des Geraniumöles gegenüber, welche sich zwischen 0,882 und 0,895 halten, so ergiebt sich, dass es unmöglich ist, den Zusatz kleiner Mengen Geraniumöl zum Rosenöl durch das specifische Gewicht zu bestimmen, dass vielmehr ein thatsächlich reines und werthvolles Rosenöl grade hierbei in den Verdacht kommen kann, durch Geraniumöl verfälscht zu sein, weil es weniger stearoptenhaltig, also von höherem specifischen Gewichte ist. — Ein weiteres Criterium, auf welches in jüngster Zeit wiederholt als maassgebend für die Beurtheilung der Reinheit des Rosenöles hingewiesen worden ist, soll das verschiedene Verhalten gegenüber dem polarisirten Lichte ergeben. Nach den vom Verfasser gemachten Beobachtungen sind indessen das Rosenöl-Elaeopten oder Rhodinol und der wesentliche Bestandtheil des Geraniumöles, das Geraniol, isomere Körper, ihr optisches Verhalten stimmt überein. Es existirt demnach noch kein untrügliches Unterscheidungsmerkmal, welches gestattet, die Gegenwart von Geraniumöl in Rosenöl mit Sicherheit nachzuweisen, und die Consumenten sind auf die Reellität ihrer Lieferanten und auf ihre eigene Kennerschaft angewiesen. Grobe Verfälschungen

werden von jedem Kenner leicht am Geruche erkannt, und es wird demzufolge von den grössten Consumenten, den Parfümerie- und Seifenfabrikanten der alten und neuen Welt, kein Werth mehr auf die Gefrierkraft und das specifische Gewicht des bulgarisch-türkischen Rosenöles gelegt. In erster Linie urtheilen dieselben nach der Feinheit und Ausgiebigkeit des Geruches.

Bertram und Gildemeister (s. Jahresber. 1894, 502) hatten den Nachweis geführt, dass sowohl *türkisches wie deutsches Rosen-Oel sehr erhebliche Mengen von Geraniol* $C_{10}H_{18}O$ *enthalten,* und dieser Alkohol, der Menge nach, als Hauptbestandtheil des Rosen-Oels anzusehen sei. Markownikoff und Reformatsky (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1894, I, 195; Ber. d. d. chem. Ges. XXVII, 625) behaupten danach, dass ein wesentlicher chemischer Unterschied zwischen dem bulgarischen und dem deutschen Rosen-Oel bestehe, dass das erstere Roseol $C_{10}H_{20}O$, das letztere aber Geraniol $C_{10}H_{18}O$ enthalte, und dass das von Sch. u. Co. untersuchte türkische Rosen-Oel, in welchem sie Geraniol aufgefunden hätten, ein mit Geranium-Oel verfälschtes Rosen-Oel sein müsse. Den Beweis für diese Behauptung glauben Markownikoff und Reformatsky dadurch führen zu können, dass sie die physikalischen Constanten ihres „Roseols" und seines Essigesters den von Sch. u. Co. für das reine, aus der Chlorcalciumverbindung regenerirte Geraniol angegebenen gegenüberstellen, wie folgt:

| Roseol | Geraniol |
|---|---|
| spec. Gew. bei **20°** = 0,87846 | spec. Gew. bei **15°** = 0,880—0,883 |
| Siedep. 224,7° | Siedep. 229—230° |
| Acetat Siedep. 237—238° | Acetat Siedep. 243—245° |

Hierzu bemerken Schimmel u. Co.[1]): Die Differenz im specifischen Gewicht der beiden Alkohole ist nur scheinbar, da Markownikoff und Reformatsky dasselbe bei 20°, wir aber bei 15° bestimmt haben. Die verschiedenen Angaben über den Siedepunct der Acetate beweisen Nichts, da diese Ester unter Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillirbar sind, wie Markownikoff und Reformatsky in vollkommener Uebereinstimmung mit Bertram und Gildemeister selbst beobachteten. Die Siedepunctsdifferenz zwischen Roseol 224,7° und Geraniol 229—230° erklärt sich aber durch die verschiedene Darstellungsweise der beiden Alkohole. Markownikoff und Reformatsky stellten ihr „Roseol" entweder durch fractionirte Destillation oder aus dem Acetat dar, welches bei Atmosphärendruck destillirt worden war, also sicherlich schon eine, wenn auch vielleicht nur geringe Zersetzung erlitten hatte. Bertram und Gildemeister gewannen dagegen das Geraniol aus seiner festen Chlorcalciumverbindung. Während Markownikoff und Reformatsky auf Grund ihrer Analysen für das Roseol die Formel $C_{10}H_{20}O$ annehmen, obgleich der Wasserstoffgehalt in allen drei Fällen viel zu gering war, hat Hesse aus seinen Zahlen den Schluss gezogen, dass das „Reuniol" die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ habe.

1) Ber. 1895, April, S. 61.

— Die Anwesenheit des Geraniols im deutschen Rosen-Oel wurde von Hesse bestätigt, doch glaubt Hesse annehmen zu sollen, dass daneben auch noch grössere Mengen von „Reuniol“ darin enthalten seien. Reuniol ist aber, wie Sch. u. Co. (s. S. 372) nachgewiesen haben, ein unreiner Körper, welcher erhebliche Mengen von Geraniol enthält, und kann deshalb die Vermuthung Hesse's erst dann auf ihre Richtigkeit geprüft werden, wenn es gelungen sein wird, den im „Reuniol“ enthaltenen unbekannten Alkohol zu isoliren und zu charakterisiren. Die neben dem Geraniol im Rosen-Oele vorhandenen Bestandtheile sind vielleicht ebenfalls alkoholischer Natur, doch behaupten Sch. u. Co. nach wie vor, dass das Geraniol, der Menge nach, der Hauptbestandtheil des deutschen wie des türkischen Rosen-Oeles sei. Alle seither von ihnen untersuchten Muster türkischen Rosen-Oeles bester Qualität enthielten reichliche Mengen Geraniol. Nach den Angaben, welche Markownikoff und Reformatsky über das Roseol machen, müssen Sch. u. C. unbedingt glauben, dass auch dieses zum grossen Theil aus Geraniol besteht, vielleicht findet sich daneben auch ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (s. auch Geraniumöl).

Ueber die *Identität von Rhodinol, Geraniol und Reuniol;* von H. Erdmann und P. Huth[1]). Der Name Rhodinol soll andeuten, dass dieses Product, welches aus französischem Geraniumöl (von Pelargonium odoratissimum) hergestellt wird, mit dem Hauptbestandtheil des Rosenöls identisch ist; dies ist nach den Untersuchungen der Verfasser richtig. Der Name Geraniol deutet an, dass dieser Körper, welcher aus Palmarosaöl (von Andropogon Schönanthus), aus Citronellöl oder anderen billigen Surrogaten des Geraniumöls gewonnen wird, mit der Hauptcomponente des Geraniumöls identisch ist: dies ist ebenfalls richtig. Der Name Reuniol stützt sich auf die Behauptung, in dem Geraniumöl von der Insel Réunion sei ein neuer, vom Geraniol verschiedener Terpenalkohol enthalten: diese Behauptung ist falsch. Der Nachweis dieser Thatsachen ist nun sehr einfach geworden, da es den Verfassern gelungen ist, gut krystallisirende Derivate des Rhodinols darzustellen. Die Urethane, welche sich allgemein durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, geben auch das bequemste Mittel zur Identificirung der Terpenalkohole an die Hand. Das Diphenylurethan des Rhodinols $(C_6H_5)_2N.CO.OC_{10}H_{17}$ wird aus Geraniol, Rhodinol und Reuniol leicht in vorzüglicher Ausbeute erhalten und bildet, aus 80 %ig. Weingeist krystallisirt, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunct 84°. Die Elementaranalyse bestätigte die Formel $C_{23}H_{27}NO_2$.

An der Hand eines von Schimmel u. Co. zur Verfügung gestellten Materials beleuchtete P. Siedler[2]) die Entwickelung der *Rosenölfabrication in Deutschland,* zu welcher vor allem die Fälschungen Veranlassung gaben, die mit dem bulgarischen Rosenöle vorgenommen werden. Ist es auch vorläufig noch nicht mög-

1) Pharm. Ztg. 1895, 846. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1895.

lich, den gesammten, ca. 350 kg betragenden deutschen Bedarf aus der inländischen Production zu decken, so haben doch die Schimmel'schen Untersuchungen gezeigt, dass dieses Ziel nicht unerreichbar ist. Bezüglich der Zusammensetzung des Rosenöls haben neuere Arbeiten ergeben, dass dasselbe (und zwar das türkische wie das deutsche) zum grössten Theile aus Geraniol, einem Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ besteht. Die Prüfung des Oeles ist durch diese Befunde wieder erschwert worden, und dürfte sich augenblicklich vorzugsweise auf den Geruch erstrecken, mit dessen Hilfe man bei geringer Uebung in der That im Stande ist, selbst die besten türkischen Marken vom deutschen Oele zu unterscheiden, welches ausschliesslich in tadelloser Reinheit dargestellt wird.

*Rosen-Geraniol.* Dieses Fabricat von Schimmel u. Co. [1]) behauptet unter den Ersatzmitteln für Rosenöl unstreitig den ersten Rang. Die Verbindung des Geraniols mit dem feinen Parfüm unserer deutschen Rosen wird durch den Destillationsprocess eine so innige, dass man ein im Geruch ganz einheitliches Product erhält, welches dem echten Rosenöl nur an Ausgiebigkeit nachsteht.

*Rosmarinöl, dalmatiner.* Man begegnet häufig der Ansicht, dass zum Denaturiren von Olivenöl und Spiritus eine geringe Quantität von Rosmarinöl verwendet werden dürfe. Dem gegenüber möchten Schimmel u. Co. [2]) hervorheben, dass nach einer vor Jahren veröffentlichten Entscheidung des Reichsgerichtes die Verwendung eines ungeeigneten Denaturirungsmittels zur Erwirkung der Zollfreiheit als Zolldefraudation angesehen und bestraft wird.

Ein *reines Rosmarinöl* muss sich nach Schimmel u. Co. [3]) in $^1/_2$ Theil und mehr 90 %ig. Alkohol klar lösen und den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenken. Das specifische Gewicht darf nicht unter 0,900 sein.

Zur Prüfung des *Rosmarinöles* lieferte Ed. Hirschsohn [4]) einen Beitrag.

*Sadebaum-Oel.* Von den chemischen Bestandtheilen des Sadebaum-Oeles ist nur das in vielen ätherischen Oelen vorkommende Cadinen bekannt, welches von Wallach in geringer Menge darin aufgefunden und durch die bei 118° schmelzende Chlorwasserstoffverbindung charakterisirt wurde. Die physikalischen Eigenschaften des von Schimmel u. Co. [5]) dargestellten Destillates waren folgende: Spec. Gew. 0,924 bei 15°, opt. Dreh. + 49° 34′ bei 21°. Es ergab sich, dass das Sadebaum-Oel zum Theil aus dem Essigester eines Alkohols besteht, dessen Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte. Um diesen Alkohol zu gewinnen, wurde das Oel verseift und fractionirt. Die quantitative Verseifung des ursprünglichen Oeles zeigte, dass die Menge des im Sadebaum-Oel enthaltenen Esters 40,2 % beträgt. Durch Kochen mit Essig-

---

1) Ber. 1895, Okt., S. 37. 2) ebenda S. 39. 3) ebenda.
4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895. 5) Ber. 1895.

säureanhydrid liess sich der Estergehalt auf 54,25 % erhöhen; hieraus folgt, dass der alkoholische Körper theilweise in freiem Zustande in dem Oele enthalten ist. Neben dem Alkohol, dessen Geruch an Thujon erinnert, sind im Sadebaum-Oel in reichlicher Menge Terpene enthalten. Die nähere Untersuchung dieser Bestandtheile soll fortgesetzt werden.

*Sadebaum-Oel, französisches,* das in der Nähe von Nimes destillirt wird, zeigt nach Umney[1]) so bedeutende Unterschiede im specifischen Gewicht, Drehungsvermögen und in der Zusammensetzung, dass Verfälschung mit nicht weniger als 70 % Terpentinöl zu vermuthen steht. In England destillirtes Sadebaumöl ergab nur 24 % unter 175° siedendes Oel, französisches 81 %.

*Salbeiöl.* In ihrem Salbeiöl wiesen Schimmel u. Co.[2]) Rechts- und Links-Borneol nach und zwar überwiegt das erstere, denn das Borneolgemisch ist schwach rechtsdrehend. Kampher konnten sie in ihrem Product nicht finden; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass derselbe in Salbeiölen anderer Herkunft vorkommt.

Beiträge zur *Prüfung des Salbeiöls* lieferte Ed. Hirschsohn[3]).

*Santelholzöl.* Nach den Untersuchungen Chapoteaut's besteht das Santelholz nahezu lediglich aus zwei Körpern, dem Santalol $C_{15}H_{26}O$, einem Alkohol und dem diesem correspondirenden Aldehyd $C_{15}H_{24}O$, der nur in kleinen Mengen vorhanden ist. Nach Ansicht von E. J. Parry[4]) enthält das normale Santelholz auch Spuren einer durch Oxydation jener beiden Körper entstandenen Säure und wechselnde Mengen eines verseifbaren Oeles, wahrscheinlich eines Santalolesters. Die Hauptmasse des Oeles besteht allerdings aus Santalol, dessen spec. Gewicht durch den Aldehydgehalt erniedrigt, durch den Gehalt an verseifbarem Oel erhöht wird. Das Santelholzöl wird am besten nach seinem Gehalt an Santalol beurtheilt. Derselbe wird ermittelt, indem man das Santalol in sein Acetat überführt und in dem acetylirten Oel die vorhandene Essigsäure bestimmt. Zu diesem Behufe digerirt man 10 g Santelholzöl mit einem gleichen Volum 99,5 %ig. Eisessig 1½ Stunden lang bei 150° C., trocknet das zur Entfernung der Essigsäure ausgewaschene Oel und verseift mit alkohol. Kalilauge. Die erhaltenen Ziffern zeigen bei den verschiedenen Untersuchungen eine gewisse Constanz; der grosse Gehalt an gebundener Essigsäure giebt uns Aufschluss darüber, dass das Oel nicht mit Cedernholzöl verfälscht ist, denn dieses enthält nur geringe Mengen alkoholartiger Verbindungen. Das spec. Gewicht von fünf Proben bewegte sich von 0,9803 bis 0,9787, die Jodabsorptionszahlen schwanken von 190—210.

Die Destillation einer grösseren Menge Oeles ergab, dass der grössere Theil der in demselben enthaltenen Aldehyde mit den

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, 27. Apr., 947. 2) Ber. 1895, Okt., S. 40. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 131.
4) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1311, 118.

ersten Fraktionen übergeht und die verseifbaren Antheile erst mit dem Fortschreiten der Destillation überdestilliren.

Durch die Acetylirung wird das Oel keineswegs wesentlich verändert. Zur Verseifung von acetylirtem Cedernöl braucht man, wie die Untersuchung des Verfassers darthat, im Mittel nur 2,1 %, zur Verseifung des acetylirten Santelholzöles 18,66—19,85 % Kalihydrat.

Schimmel u. Co. [1]) haben bereits vor der Mittheilung Parry's Versuche in derselben Richtung angestellt. In der mehrfach beschriebenen Weise werden ca. 20 g Santelholzöl mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid (Parry verwendet Eisessig, was jedoch weniger zweckmässig erscheint) unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat ca. 1½ Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das mit Wasser und Sodalösung gewaschene und getrocknete Acetat wird in der üblichen Weise verseift. Der Berechnung wurde die Annahme zu Grunde gelegt, dass der Alkohol des Santelholzöles, das Santalol, die Zusammensetzung eines Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{26}O$ besitzt, was jedoch noch keineswegs strikte bewiesen ist. Demnach ist der Santalolgehalt [2]) im Santelholzöl ein ausserordentlich hoher und beträgt ca. 90 %. Welches der geringste zulässige Santalolgehalt ist, können Sch. u. Co. noch nicht angeben, da bis dahin noch zu wenige Oele daraufhin untersucht worden sind.

Uebrigens ist darauf zu achten, dass die *Kapseln von Santelöl* in England vielfach gar kein Santelöl enthalten. Nach Pearmain und C. G. Moor [3]) kommen im Handel als „Pure Sandal Wood Oil" signirte Gelatinekapseln vor, die nur Ricinusöl mit einer geringen Menge nicht verseifbaren Oeles, das nicht zu bestimmen war, einschliessen.

Das aus *afrikanischem Santelholze destillirte Oel* ist, wie auch H. Haensel [4]) gefunden hat, in seinen Eigenschaften von dem ostindischen sehr verschieden. Es zeigt ein specifisches Gewicht von 0,94945 bei 15½° C. und löst sich weder in 5 Volumen 75 %ig. noch in 5 Volumen 90 %ig. Alkohols, erst in 11 Volumen 90 %ig. Alkohols tritt klare Lösung ein. Die optische Prüfung im 100 mm langen Rohre ergab in absoluten Kreisgraden berechnet —41,4°; im Refractometer zeigte das afrikanische Santelholzöl bei 21° C. einen Brechungsindex von über 1,49.

Zur Prüfung des *Satureja-Oels* berichtete Ed. Hirschsohn [5]).

*Schwarzkümmelöl.* Schimmel u. Co. [6]) erhielten aus den Samen von Nigella sativa 0,46 % eines gelblichen Oeles von unangenehmem Geruch. Spec. Gew. 0,875. Drehungswinkel + 1° 26′

---

1) Ber. 1895, Okt., S. 41.

2) Auf welche Weise Parry aus der angegebenen Menge des verbrauchten Kali die entsprechende Menge Santalol berechnet, ist Sch. u. Co. unklar, da sie zu ganz anderen Zahlen kommen als Parry angiebt.

3) Pharm. Journ. Transact. 1895, Aug., 31, 173. 4) Ber. 1895.

5) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895. 6) Ber. 1895, April, S. 74.

bei 15°. Es siedete zwischen 170 und 260°. Das Oel fluorescirt nicht, wie das von Nigella damascena.

*Sellerieöl aus frischen Blättern.* Aus dem nämlichen Beweggrunde wie bei Petersilienöl haben Schimmel u. Co. [1]) die Blätter in frischem Zustande destillirt. Das Resultat war ein Oel, welches mit dem aus Samen destillirten nur den Namen gemein hat, während es in seinen sonstigen practisch in Betracht kommenden Eigenschaften himmelweit von demselben abweicht. Es besitzt den schönen, kräftig aromatischen Geruch und Geschmack der frischen Sellerieblätter im vollsten Maasse und dürfte lebhaftem Interesse begegnen, namentlich bei der Herstellung comprimirter Suppen, Gemüse und Fleischconserven. Die Oelausbeute betrug 0,1 %. Es würden somit 100 kg frisches Selleriekraut durch 100 g Sellerieöl ersetzt werden. Das Oel ist dünnflüssig, von grüngelber Farbe. Sein spec. Gewicht ist 0,848 bei 15°, der Drehungswinkel +52° 10′ bei 24°. Es ist in 10 Theilen Alkohol von 90 % löslich.

M. Freund [2]) berichtet über die *Einwirkung von Brom auf Senföle.* Dabei entstehen aus den Senfölen nebeneinander Senföloxyde und Senfölsulfide und zwar ebensowohl aus Phenyl- wie aus Aethyl- und Methylsenföl.

*Silaus-Oel*, aus den Früchten einer bei uns wildwachsenden Umbellifere, Silaus pratensis Bess., destillirt, erinnert nach Schimmel u. Co. [3]) im Geruch lebhaft an Estragon, dürfte aber practisch kaum verwendbar sein, da Geruch und Geschmack nicht angenehm zu nennen sind. Die Ausbeute der mit den Dolden destillirten Früchte an ätherischem Oel betrug 1,4 %. Das Oel besitzt ein spec. Gewicht von 0,982. Der Drehungswinkel ist +0,7° bei 20° und 100 mm Säulenlänge, die Verseifungszahl wurde mit 20,8 ermittelt. In der Kälte scheidet sich in dem Oel ein Stearopten in Gestalt von feinen Nädelchen ab.

*Spanisch Hopfenöl.* Als *Oleum Origani* wird nach J. C. Umney [4]) in England vorwaltend aus Südfrankreich bezogenes destillirtes Oel von Thymus vulgaris und Thymus Serpyllum namentlich zu Veterinärzwecken verwendet. Man unterscheidet „rothes“ und „weisses“ Oel, das durch Rectification des rothen Oeles gewonnen wird, dessen Farbe von dem Contacte des Oeles mit Eisen während der Destillation resultirt und besonders intensiv bei unvollständiger Abkühlung der Condensatoren hervortritt. Die Oele sind linksdrehend, am stärksten die mit viel Oleum Serpylli. Uebrigens kommt auch Oel in den Handel, das weder Thymol noch Carvacrol enthält und vollständig unter 220° siedet.

Schimmel u. Co. [5]) gelangten in den Besitz einiger Proben *Smyrnaer Spanisch-Hopfenöle,* welche alle von niedrigem Phenolgehalt (32, 34, 45, 47 %), ohne dass Verfälschung von Terpentinöl nachweisbar gewesen wäre: auch im Geruch zeigten diese Oele

---

1) Ber. 1895, Okt., S. 59. 2) Liebig's Ann. Chem. 1895, 285, 154. 3) Bericht 1895, Okt., S. 59. 4) Pharm. Journ. Transact. 1895, 27. Apr., 947. 5) Ber. 1895, April, 67; Archiv d. Pharmacie 1895, 182.

eine bemerkenswerthe Abweichung vom eigenen Destillat; derselbe erinnerte deutlich an Linalool. Das Smyrnaer Origanumöl enthält Cymol; Terpene scheinen nicht vorhanden zu sein, dagegen befinden sich in dem bei 155—160° siedenden Vorlauf noch Körper unbekannter Natur, von sehr niedrigem spec. Gew. (0,826 bei 15°). Dieser Umstand führte zu der Vermuthung, dass dieselben vielleicht in gewisser Beziehung zu den Semmler'schen olefinischen Terpenen stehen könnten. Weitaus der grösste Theil der Nicht-Phenole des Smyrnaer Origanum-Oeles besteht aus Linalool. Ausser Carvacrol ist auch das von Jahns erwähnte zweite Phenol, welches mit Eisenchlorid eine violette Farbreaction giebt, vorhanden, die Menge desselben kann aber nur äusserst gering sein, da die physikalischen Eigenschaften des Phenolgemenges von denen des reinen Carvacrols fast gar nicht abweichen.

Beiträge zur *Prüfung des Spanisch-Hopfenöls* lieferte auch Ed. Hirschsohn[1]); desgleichen zur Prüfung des *Oleum Origani vulgar.*

*Sternanisöl.* Die Controle des Erstarrungspunctes genügt im Allgemeinen für die Beurtheilung des Sternanisöles; alle anderen Merkmale haben neben ihr geringere Bedeutung. Schimmel u. Co.[2]) geben für die *Ermittelung des Erstarrungspunctes* des Sternanisöles folgende ausführliche Anweisung:

Bei der Entnahme der Probe aus den Canistern muss zunächst darauf geachtet werden, dass der Inhalt vollständig geschmolzen und gut durcheinander gerührt ist. Dann bringt man ungefähr 200 g Oel in eine Flasche, stellt ein genaues, mindestens halbe Grade anzeigendes Thermometer in dieselbe und kühlt sie durch kleingeschlagenes Eis oder Eiswasser bis auf etwa + 5° C. ab. Während des Abkühlens sind Erschütterungen oder Umrühren mit dem Thermometer zu vermeiden, weil dadurch leicht ein zu frühzeitiges Auskrystallisiren veranlasst werden könnte. Ist das Oel auf + 5° abgekühlt, so bringt man es entweder durch Zusetzen von etwas krystallisirtem Sternanisöl oder durch Kratzen mit dem Thermometer an der Gefässwand zum Krystallisiren. Während des Festwerdens wird fleissig umgerührt, um den Erstarrungsprocess möglichst zu beschleunigen. Die Temperatur steigt dabei rapide und man beobachtet den Punct, wo das Steigen des Quecksilberfadens aufhört. Dies ist der Erstarrungspunct. Sch. u. Co. geben beim Sternanisöl der Bestimmung des Erstarrungspunctes vor der des Schmelzpunctes den Vorzug, weil sie sich viel genauer und exacter ausführen lässt als die Schmelzpunctsbestimmung. In Laboratorien, welche im Besitze eines Beckmann'schen Moleculargewichtsbestimmungs-Apparates sind, kann die Erstarrungspunctbestimmung mit diesem ausgeführt werden. Auch ist er zweckmässig zu verwenden, wenn zur Begutachtung eines Oeles nur kleine Mengen davon zur Verfügung stehen. Die vielfachen Beob-

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 65, 84, 97. 2) Ber. 1895, Okt., S. 44.

achtungen, welche Sch. u. Co. seit einer Reihe von Jahren ausgeführt haben, ergaben für Sternanisöl im Mittel einen Erstarrungspunct von +16° C. Die äusserste Grenze nach oben war 17½° C., diejenige nach unten 14° C. Je höher der Erstarrungspunct, desto anetholreicher und werthvoller ist das Sternanisöl. Richtig und dem reellen Handel förderlich würde es sein, das Sternanisöl nach dem Erstarrungspunct zu classificiren.

Das *reine Terpineol* bildet eine farblose, ziemlich zähe Flüssigkeit von kräftig angenehmem Fliedergeruch. Spec. Gew. bei 15° 0,940, Sdp. 216—218°. Das von Schimmel u. Co.[1]) dargestellte krystallisirte Terpineol besitzt einen etwas weniger angenehmen Geruch, hat sich aber dessenungeachtet Freunde erworben. Der Schmelzpunct des Fabricates liegt zwischen 33° und 34° C. Im flüssigen Zustande hat es bei 15° C. ein spec. Gew. von 0,940. Die Siedepunct liegt zwischen 218° und 219° C.

In letzter Zeit wurden mehrere Arbeiten über *Terpineol* veröffentlicht, deren Ergebnisse für die *Ermittelung der Constitution* dieses Terpenalkohols sehr wichtig sind. Wallach[1]) hat aus dem Additionsproduct des Terpineols mit Nitrosylchlorid durch Entziehung von Salzsäure ein bei 134° schmelzendes Oxyoxim $C_{10}H_{15}OHNOH$ dargestellt, welches beim Kochen mit Säuren unter Abspaltung von Hydroxylamin Carvacrol und inactives Carvon bildet. Derselbe Forscher hat schon früher gezeigt, dass man aus dem festen Terpineol zwei neutrale Oxydationsproducte $C_{10}H_{20}O_3$ und $C_{10}H_{16}O_3$ gewinnen könne. Die letztere Verbindung ist als ein Ketolacton zu bezeichnen.

Dieselbe Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$, von ihnen im Sinne der neuen Nomenclatur als Methoäthylheptanonolid bezeichnet, haben Tiemann und Semmler[2]) bei der Oxydation des rohen Pinens erhalten. Sie ist jedoch kein directes Oxydationsproduct des Pinens, sondern muss von einer Beimengung herrühren, denn aus reinem Pinen entsteht sie nicht.

Zur *Kenntnis des Pinens* lieferten F. Tiemann und Fr. W. Semmler[3]) weitere Beiträge. Durch die Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung erhielten sie als Hauptproduct Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, eine gesättigte Ketonsäure, als ein zähflüssiges, farbloses Oel. Bei der Oxydation derselben mit Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht gelangt man zur Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, gemengt mit etwas Oxalsäure. Oxydirt man dagegen mit Chromsäure, so lassen sich aus dem Reactionsproducte noch andere Säuren isoliren, die Isoketokamphersäure $C_{10}H_{16}O_5$ und die Isokamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$.

Ueber *gebromte Derivate der Carvonreihe* berichtet Wallach[4]). Aus dem Dihydrocarvon kann man ein Dibromid gewinnen, dessen active Modificationen bei 69—70° schmelzen, während das racemische Dibromid bei 69—97° schmilzt. Die letztgenannte Verbin-

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXVIII. 1773. 2) ebenda 1778.
3) ebenda 1344. 4) Liebig's Annal. d. Chem. 286, 119.

dung entsteht auch durch Bromirung des bei der Oxydation des Terpincols gebildeten Trioxyhydrocymols $C_{10}H_{20}O_3$. Diese Thatsache ist für die Constitutionsbestimmung der in Betracht kommenden Verbindungen von grosser Wichtigkeit; sie zeigt, dass nahe Beziehungen zwischen dem Carvon und dem Terpineol bestehen. Wallach hat früher schon festgestellt, dass das oben erwähnte Trioxyhydrocymol aus Terpineol beim Kochen mit verdünnten Säuren ein Keton $C_{10}H_{16}O$ liefert. In der vorliegenden Arbeit führt er nun den Nachweis, dass dasselbe Keton, welches er Carvenon nennt, beim Kochen des Dihydrocarvons mit verdünnten Säuren entsteht. Das Carvenon siedet bei 233°, es bildet zwei charakteristische Oxime $C_{10}H_{20}N_2O_2$, Schmelzp. 162—163°, und $C_{10}H_{17}NO$, Schmelzp. 91°.

Auch Tiemann und Schmidt[1]) haben über *Oxydation von Terpin, Terpinhydrat und Terpineol* gearbeitet. Terpin giebt mit Chromsäure eine orangerothe Verbindung, welche in der Wärme durch Säuren und durch Alkalien in Terpin bezw. Terpinhydrat und Chromsäure zerlegt wird. Ketonalkohole oder Diketone konnten selbst bei vorsichtiger Oxydation des Terpins nicht erhalten werden. Kaliumpermanganat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur kaum auf Terpinhydrat ein, in der Wärme werden Essigsäure, Oxalsäure etc. gebildet, Terpenylsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Bei der successiven Oxydation des festen Terpineols erhielten die Autoren in Uebereinstimmung mit Wallach's Angaben Trioxyhexahydrocymol, Methoäthylheptanonolid, Homoterpenylsäure und endlich Terpenylsäure.

Kremers[2]) hat *Terpineol in dem Oele von Erigeron canadense aufgefunden.* Es wurde zunächst nach Wallach's Verfahren das Nitrosochlorid und aus diesem das charakteristische Terpineol-Nitrol-Piperidid vom Schmelzpunct 159—160° dargestellt.

Semmler[3]) hat aus dem rechtsdrehenden Limonenmonochlorhydrat durch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl ein optisch actives Terpineol erhalten. Dasselbe siedet bei 215°, es dreht den polarisirten Lichtstrahl nach derselben Richtung wie das Limonen, aus welchem es dargestellt wurde.

Auch Bouchardat und Tardy haben vor Kurzem ein rechtsdrehendes Terpineol $(\alpha)_D = +88°$ gewonnen.

Ueber *Derivate des $\Delta^{4.8}$ Terpenols (Terpineol* vom Schmelzpunct 69—70°) machten A. Baeyer und F. Blau[4]) Mittheilungen.

Tiemann und Semmler[5]) haben sich mit dem Abbau des Dihydrocarveols und des Limonens beschäftigt und *Constitutionsformeln für Limonen und Carvon* aufgestellt.

O. Wallach[6]) hat einige *Ketone der Terpenreihe auf ihre Reactionsfähigkeit mit Ameisenester* geprüft. Bei Carvon, Hydrocarvon und Thujon waren die Versuche von Erfolg, indem die

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 1781. 2) Pharm. Rundsch. 1895, 137.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 2189. 4) ebenda 2289.
5) ebenda 2141. 6) ebenda 31.

entsprechenden Oxymethylenverbindungen erhalten wurden. Als er jedoch Amylformiat und Natrium auf Fenchon einwirken liess, fand die Bildung einer Oxymethylenverbindung nicht statt. Hieraus wäre zu schliessen, dass die erstgenannten drei Ketone die Gruppe $CH^2CO$ enthalten, während eine solche im Fenchon nicht vorhanden ist. — Wallach[1]) hat weiterhin die Isolirung der Terpenketone mit Hülfe des Semicarbazids auszuführen versucht.

Der weitere Verlauf seiner Untersuchungen in der Terpenreihe hat A. Baeyer[1]) zur *Entdeckung eines neuen Terpens, Carvestren* geführt. Dasselbe ist optisch inactiv, siedet bei 178°, giebt ein bei 52,5° schmelzendes Dichlorhydrat und ein bei 48—50° schmelzendes Dibromhydrat, welche beide ebenfalls inactiv sind. Vermuthlich ist das Carvestren die optisch inactive Modification des Sylvestrens, welche zu dem activen Sylvestren in demselben Verhältniss steht, wie Dipenten zu Limonen.

*Thymianöl.* Die Thymianöle enthalten nach Angaben von Schimmel u. Co.[2]) entweder Thymol oder Carvacrol oder auch beide Phenole zusammen. Aehnlich scheinen die Verhältnisse bei den Oelen verschiedener Monardaarten zu liegen, worauf Kremers (s. S. 383) aufmerksam gemacht hat. Während Thymol den Hauptbestandtheil des Oeles von Monarda punctata bildet, ist im Oele von Monarda fistulosa neben Cymol und einem alizarinähnlichen Körper Carvacrol enthalten.

Zur *Prüfung des Thymianöles* veröffentlichte Ed. Hirschsohn[3]) Beiträge.

O. Wallach und F. Neumann[4]) berichten über einige Verbindungen der *Carvacrol- und der Thymolreihe.* Schimmel u. Co.[5]) glauben, dass die beschriebenen Derivate für den Nachweis dieser Phenole in den ätherischen Oelen von Wichtigkeit sein dürften, und geben folgende Zusammenstellung der Schmelzpuncte der correspondirenden Verbindungen:

| | Carvacrol | Thymol |
|---|---|---|
| Nitroso- | 153° | 162—164° |
| Amido- | 134 | 173—174 |
| Amidochlorhydrat | 214—215° | 255° |
| Triacetylamido- | 75—76° | 91° |
| Monoacetylamido- | 176—177° | 174—175° |
| Monoacetylamido-Methyläther | 140° | 139° |
| Monoacetylamido-Chlorhydrat | 229° | 250° |

Ein krystallisirtes Monobromcarvacrol, Schmelzp. 46°, erhielten die Autoren durch Einwirkung von Brom auf eine Eisessiglösung des Carvacrols.

*Wintergrünöl.* Die Resultate einer von Power und Kleber[6]) ausgeführten Arbeit über die *Bestandtheile des Wintergrünöls von Gaultheria procumbens und des Birkenrindenöles von Betula lenta* (Schimmel u. Co. Newyork) lassen sich folgendermaassen zusammen-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28. 1955. 3) Ebenda 27. 3485.
3) Ber. 1895. Okt. S. 45. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895. 165.
5) Ber. 1895. Okt. 72. 6) Pharm. Rundsch. 1895. 228.

fassen: Lufttrockene Gaultheriablätter liefern 0,65—0,75, frische Blätter 0,24—0,35 % ätherisches Oel; lufttrockene Rinde von Betula lenta giebt 0,6, frische Rinde 0,28—0,39 %, junge Zweige, aus Holz und Rinde bestehend, 0,13 % ätherisches Oel. Gaultheriaöl enthält ungefähr 99 % Methylsalicylat, sowie etwas Paraffin, wahrscheinlich Triacontan $C_{30}H_{62}$, einen Aldehyd oder Keton, einen offenbar secundären Alkohol $C_8H_{16}O$ und einen Ester $C_{14}H_{24}O_2$. Der letztgenannte Körper bedingt möglicherweise die optische Activität des Oeles, während man beim Birkenöl annehmen kann, dass dieser Körper durch den Gährungsprocess, bei dem das Oel sich bildet, eine Umwandlung erlitten hat. Ein reines, frisches Gaultheriaöl soll nicht weniger als 0°25′ links drehen (bei 100 mm Säule). — Birkenöl. Dieses Oel besteht zu etwa 99,8 % aus Methylsalicylat und enthält in unrectificirtem Zustande ebenfalls eine ganz geringe Menge des oben erwähnten Paraffins $C_{30}H_{62}$, sowie des Esters $C_{14}H_{24}O_2$, dagegen fehlt der dem Gaultheriaöl charakteristische Alkohol $C_8H_{16}O$. Das Birkenöl ist immer optisch inactiv. — Das specifische Gewicht beider Oele liegt gewöhnlich zwischen 1,180 und 1,187 bei 15°. Wie das synthetische Methylsalicylat geben sie eine vollständig klare Lösung mit 5 Theilen 70 %ig. Alkohols bei ungefähr 20° C., eine Thatsache, die in Verbindung mit anderen Unterscheidungsmitteln eine ausgezeichnete und practische Prüfungsmethode für die Reinheit liefert. Weder Gaultheriaöl noch Birkenöl zeigt irgend welche Spur von Benzoësäure oder ihrer Ester, noch enthält eines von beiden Terpene oder Sesquiterpene. — Im chemischen Laboratorium des Botanischen Gartens zu Buitenzorg ist vor Kurzem von van Romburgh (Rec. d. trav. chim. d. P. B. 13, 421) Salicylsäuremethylester in den Wurzeln von Polygala variabilis HBK β albiflora D. C., Polygala oleifera Heckel und Polygala javana aufgefunden worden. In den Cocablättern von Erythroxylon Coca Lam. ist nach van Romburgh ebenfalls Salicylmethylat enthalten. Der Ester entsteht hier nicht, wie in der Rinde von Betula lenta, durch Fermentation, sondern ist bereits fertiggebildet in den frischen Blättern vorhanden.

Neben Salicylmethylat enthält das Destillat der Cocablätter nach van Romburgh geringe Mengen von Aceton, dessen Gegenwart durch die Jodoformprobe sichergestellt wurde, und wahrscheinlich auch Methylalkohol. Auch in den Blättern von Erythroxylon Bolivianum kommt Salicylsäuremethylester, wenn auch in sehr geringen Mengen, vor.

Zur *Darstellung von Salicylsäure-Methylester* (künstlichem Wintergrünöl) verwendet T. Thayer[1]) zu 691,0 g Methylalkohol (S.-P. 58 bis 72°) 505,5 g Salicylsäure wie folgt. Er stellt sich erst auf dem Wasserbade eine gesättigte Lösung der Säure in Methylalkohol dar und leitet unter Erhitzen am Rückflusskühler bis zum Sieden trocknes Salzsäuregas in die Flüssigkeit, bis nichts

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895. 244.

mehr absorbirt wird. Dann trägt er nach und nach die übrig gebliebene Säure ein und esterificirt durch die Einwirkung des trocknen Salzsäuregases die Salicylsäure mit dem Methylalkohol. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, wovon die leichte wässrige Flüssigkeit abgegossen wird, während man die braune ölige Schicht mit destillirtem Wasser wäscht, dann das Oel in gewohnter Weise mit Wasserdampf rectificirt, im Scheidetrichter trennt und mit Chlorcalcium trocknet. Zu achten hat man darauf, dass die Salicylsäure vorher bei 100° getrocknet wird und absolut trocknes Salzsäuregas zur Wirkung gelangt. Der erhaltene Salicylsäuremethylester stellt dann ein dem aus Gaultheria procumbens oder Betula lenta gewonnenen Wintergrünöl sowohl in Geruch und Geschmack, wie in seinen physikalischen Eigenschaften völlig gleiches Product dar. Er bildet eine gelblich weisse Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,187 und S.-P 221°. Die Elementaranalyse ergab reinen Ester ohne Methylalkohol oder andere Producte.

*Wacholderbeeröl.* Ein Muster kleinasiatischer Wacholderbeeren aus Smyrna war durch schöne hellrothe Farbe von allen anderen Handelssorten unterschieden; es stammte höchstwahrscheinlich von Juniperus phoenicea L. ab. Die Ausbeute an ätherischem Oele betrug nach Schimmel u. Co.[1] 1 %, das Oel stimmte in seinen physikalischen Eigenschaften mit den Destillaten aus anderen Wacholderbeeren überein. — Aus einem von der Rectification von Wacholderbeeröl herrührenden Nachlauf hatten sich feine nadelförmige Krystalle abgeschieden, welche die ganze Masse durchsetzten und dem Oele eine sehr dickflüssige Consistenz ertheilten. Nachdem diese Krystalle durch Absaugen mit der Luftpumpe von den flüssigen Antheilen möglichst befreit waren, wurden sie zweimal aus Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt. Die so erhaltenen äusserst feinen Nädelchen schmolzen bei 165—166°, was auf ein Sesquiterpenhydrat hindeutet.

*Zimmtöl, Ceylon.* John C. Umney[2]) weist darauf hin, dass die von Ceylon importirten Zimmtöle in der Regel mit mindestens 30 % des minderwerthigen Zimmtblätteröles verfälscht sind. Bekanntlich enthält Zimmtblätteröl grosse Mengen Eugenol und nur sehr wenig (ca. 0,1 %) Zimmtaldehyd, während Zimmtrindenöl sehr viel (60—85 %) Zimmtaldehyd und nur kleine Mengen (4—8 %) Eugenol enthält. Durch diese Unterschiede ergiebt sich das Verfahren bei der Untersuchung von selbst. Umney bestimmt in dem zu untersuchenden Oele zunächst den Zimmtaldehydgehalt nach der von Schimmel u. Co. für Cassiaöl beschriebenen Methode. In dem übrigbleibenden Oele ermittelt er dann die Menge des vorhandenen Eugenols ebenfalls in dem zur Zimmtaldehydbestimmung angewandten Kölbchen auf folgende Weise: Ein gewisses, nicht näher angegebenes Quantum des Oeles

1) Ber. 1895. Okt. 45. 2) Pharm. Journ. Transact. LIV. 949.

wird mit 10 %iger wässriger Kalilauge erwärmt, worauf man das von der Lauge nicht gelöste Oel durch Zugiessen weiterer Mengen von Lauge[1]) in den Hals des Kölbchens steigen lässt. Die Ablesung geschieht wie beim Cassiaöle. Umney erhielt auf diese Weise einen um ca. 11 % höheren Eugenolgehalt als nach der Methode von Thoms, welcher das Eugenol als Benzoylverbindung wägt. — Schimmel u. Co.[2]) haben vor mehreren Jahren an Mischungen von reinem Eugenol mit Nelkenöl-Sesquiterpen festgestellt, dass der Eugenolgehalt im Nelkenöl nach dem Verfahren von Thoms bis auf 1 % genau ermittelt werden kann. Die Eugenolbestimmung nach Umney muss zu hoch ausfallen, da die starke Kalilauge, die er anwendet, eine grosse Menge Nicht-Phenole in Lösung hält, welche von ihm als Eugenol in Rechnung gesetzt werden. Trotzdem dürfte das Verfahren, besonders bei Anwendung einer schwächeren Lauge, genügen, um festzustellen, ob ein Ceylon-Zimmtöl mit Blätteröl verfälscht ist oder nicht. Aus den von Schimmel u. Co. erhaltenen Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass keine der untersuchten Handelssorten von Ceylon-Zimmtöl weniger als 50 % Zimmtblätteröl enthält. Es soll jedoch damit nicht gesagt sein, dass dieses absichtlich dem Zimmtöl zugesetzt worden ist, wahrscheinlich ist vielmehr, dass in Ceylon Blätter und Rinde zusammen destillirt werden und dass davon die schlechte Qualität des Oeles herrührt. Umney schlägt für die neue Britische Pharmakopöe folgende Anforderung an Ceylon-Zimmtöl vor: Spec. Gew. bei 15° 1,024 bis 1,030. Optisch inactiv. Ein Tropfen des Oeles in 5 Tropfen Spiritus gelöst, soll mit Eisenchlorid nur eine blassgrüne Färbung geben. Das Oel soll mit Kalilauge nicht fest werden. Bei der Behandlung mit Natriumbisulfitlösung sollen nicht mehr als 45 % Nichtaldehyde, entsprechend 55 % Zimmtaldehyd, erhalten werden. Sch. u. Co. möchten hierzu bemerken, dass die Grenzen für das specifische Gewicht zu eng gezogen sind, denn sie haben an selbstdestillirten Oelen specifische Gewichte bis zu 1,038 beobachtet (D. A. III. fordert 1,055—1,065). Auch ist Zimmtöl selten vollständig inactiv, sondern meist schwach linksdrehend.

*Zittwerwurzelöl* ist ein noch wenig untersuchtes Oel; man wusste nur, dass es aus einem leichten und einem schweren Oele besteht. H. Haensel[3]) hatte Gelegenheit, frische Zittwerwurzel zu destilliren. Die Ausbeute an ätherischem Oel betrug 1,25 % und bestand zu 33 % aus schwerem Oel. Spec. Gew. des leichten Oeles 0,9576, des schweren Oeles 1,0254; Polarisation (100 mm Rohrlänge absolute Kreisgrade) des leichten Oeles + 15,6, des schweren + 41,5. In absolutem Alkohol und solchem von 90 Volumprocenten lösen sich beide Oele in jedem Verhältniss. Anders verhalten sich dieselben in verdünntem Alkohol und zwar löst sich ein Theil leichtes Oel noch nicht völlig klar in 16

---

1) Die Resultate ändern sich etwas, wenn man zum Auffüllen an Stelle von Lauge Wasser verwendet. 2) Ber. 1895. Okt. S. 49. 3) Ber. 1895. II.

Theilen, ein Theil schweres Oel in 0,8 Theilen 80 %igen Alkohols; 1 Theil leichtes Oel löst sich noch nicht völlig klar in 40 Theilen, 1 Theil schweres Oel löst sich in 1,5 Theilen 70 %igen Alkohols. Aus dieser vorläufigen Prüfung lässt sich schliessen, dass das schwere Oel völlig terpenfrei ist, das leichte aber Terpene enthält.

## V. Alkaloide.

Ueber die *Reaction der Alkaloïdsalze mit verschiedenen Indikatoren* hat H. W. Salomonson[1]) einige Versuche angestellt und speciell bei Chinin gefunden, dass dasselbe eine zweisäurige Base ist und dass somit die Verbindung von 1 Mol. Chinin mit 1 Mol. einer einbasischen Säure als basisches Salz betrachtet werden muss. Nach Ostwald's Theorie sind Indicatoren Verbindungen von saurem oder basischem Charakter, welche, wenn sie elektrolytisch dissociirt sind, eine andere Farbe zeigen, als wenn dieses nicht der Fall ist. Da nun aber die meisten Alkaloïde schwache Basen sind, sind nur wenige Indicatoren fähig, um genau die Reaction anzugeben, denn mit schwachen Säuren wird eine hydrolytische Dissociation eintreten und somit die elektrolytische Dissociation verhindert werden. Am meisten ist also hier das Methylorange angezeigt, da es der Indicator mit dem stärkstsauren Charakter ist. Durch verschiedene Titrirungsversuche wird dieses festgestellt und Verf. empfiehlt deshalb bei der Titration von Chinin nach dem Verfahren von Plugge Methylorange anstatt Lakmus anzuwenden. — Die verschiedenen Indicatoren sind in drei Abtheilungen zu bringen. I. Abth. Phenolphtaleïn, Poirier Blau und Haematoxylin werden nicht durch das freie Alkaloïd dissociirt, man findet hiermit bei der Titration die totale Säuremenge. II. Abth. Jodeosin, Rosolsäure, Lakmus und Fluoresceïn werden wohl von dem freien Alkaloïd, aber nicht von dem basischen Salze dissociirt, dieselben reagiren also basisch, sobald nur eine Spur des freien Alkaloïds zugegen ist. III. Abth. Lakmoid und Methylorange werden sowohl von dem freien Alkaloïd als von dem basischen Salz dissociirt, es tritt hierbei also erst dann saure Reaction ein, wenn die gesammte Menge Alkaloïd in neutrales Salz umgewandelt ist. Die gesperrt gedruckten Indicatoren geben alle bei der Titration ziemlich genaue Resultate. Wendet man bei der Chininbestimmung nach Plugge anstatt Lakmus Methylorange an, so findet man für die gleiche Alkaloïdmenge einen doppelten Säuregehalt; ein Fehler bei der Bestimmung wird also auf die Hälfte reducirt. Setzt man zu einer Chininsalzlösung einen oder zwei Tropfen Phenolphtaleïn (1 : 100) und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalnatron, so ist erst dann eine schwache Rothfärbung wahrzunehmen, wenn man einen Ueberschuss von 0,4 cc zugesetzt hat. Die Ursache hiervon ist, dass der Indicator mit dem Alkaloid niedergeschlagen

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. durch Pharm. Ztg. 1895, 465.

wird; fügt man daher noch einen Tropfen Phenolphtaleïn zu, so tritt sehr deutlich die Rothfärbung ein. Um also mit Phenolphtaleïn genau titriren zu können, verfährt man nach Verf. wie folgt: Zu der Flüssigkeit, in welcher man die an Alkaloïde gebundene Säuremenge bestimmen will, setzt man einige Tropfen Phenolphtaleïn und so viel $^1/_{10}$ Normalnatron bis zur deutlichen Rothfärbung, alsdann titrirt man mit $^1/_{10}$ Normal-HCl zurück, bis die Flüssigkeit farblos erscheint, und setzt wieder einen Tropfen Phenolphtaleïn zu, die Lösung wird wieder stark rothgefärbt werden. Man setzt wieder $^1/_{10}$ Normal-HCl zu, bis die rothe Farbe verschwunden ist, und wiederholt dasselbe, bis ein Tropfen Phenolphtaleïn die Lösung nur noch schwach roth färbt. Man erhält so sehr genaue Resultate.

L. F. Kebler und La Wall[1]) haben vergleichende Versuche ausgeführt, um die *Brauchbarkeit der verschiedenen Indicatoren* zu ermitteln und eine exacte Methode zu *titrimetrischen Bestimmungen der Alkaloïde* festzustellen. Die Verschiedenheit der Resultate, welche die einzelnen Forscher bisher erzielten, erklärt sich durch die verschiedenartige Arbeitsweise der Einzelnen, auch durch mangelhafte Apparatur und nicht zuletzt durch die ganz individuellen Ansichten über den Endpunct einzelner Farbenreactionen. Um nach jeder Richtung hin vor Irrthümern bewahrt zu bleiben, stellte sich Kebler genau stimmende Büretten und Pipetten, sowie alle anderen Hülfsmittel selbst her. Zur Controle seiner Arbeiten sowohl, als auch zur Uebung im sicheren Bestimmen des Farbenumschlages sättigte er genau im Molekularverhältnisse irgend welches reine Alkaloïd mit Säure. Auf solche Weise hergestellte, absolut neutrale Salze versetzte er nach Hinzufügung eines Indicators in wässriger Lösung mit einem Tropfen der in Frage kommenden $^1/_{10}$ Normalsäure und bestimmte die so erhaltene Färbung als saure Reaction. Zur Erzielung einer für seine weiteren Versuche maassgebenden alkalischen Färbung versetzte er die neutrale Salzlösung mit einem Tropfen einer $^1/_{10}$ Normalalkalilösung. In dieser Weise wurden genau die Uebergangsfarben der einzelnen Indicatoren bestimmt. Kebler titrirte z. B. mit Fernambuklösung von gelb zu zwiebelroth, mit Cochenille von gelb zu blauroth, mit Haematoxylin von gelb zu braunorange, mit Lackmus von violettroth zu zwiebelroth und mit Methylorange von roth zu strohgelb. Von Cochenille und Lackmus brauchte er die üblichen empfindlichen Tincturen. Phenolphthaleïn löste er 1 : 1000 in 50 %igem Spiritus, Haematoxylin (krystallisirt) 1 : 100 in absolutem Alkohol. Als beste Methode zur Anwendung des Fernambukholzes hat sich folgende gezeigt: Man kocht 3 g des fein geschnittenen Holzes in einem Tiegel mit 10 cc Wasser einige Minuten lang, lässt erkalten und filtrirt. Dieses Reagens ist am besten stets frisch zu bereiten. Von Methylorange wurde 1 g in 1 l Wasser gelöst. Bei seinen

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895. 499.

Arbeiten benutzte Kebler als Indicator von Methylorange, Fernambukholz, Cochenille und Phenolphthaleïnlösung je 5 Tropfen, von Lackmus 10 und von Haematoxylinlösung alle Mal nur 3 Tropfen zu jeder Bestimmung. Zur Prüfung der Brauchbarkeit der einzelnen Indicatoren stellten sich Kebler und La Wall absolut genaue Normalschwefelsäure und eine annähernd stimmende Normalalkalilösung her und neutralisirten dieselben gegenseitig. Die Differenzen waren hier aber so gering, dass Verf. sich entschlossen, eine zweite Versuchsreihe mit schwächeren Lösungen anzustellen. Sie verwendeten dazu eine $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure und $^1/_{100}$ Normallauge und erhielten folgende Zahlen:

| Indicator | Auf je 10 cc $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure wurden gebracht $^1/_{100}$ Normallauge | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| Fernambuk | 99,56 | 100,00 |
| Haematoxylin | 99,76 | 100,00 |
| Cochenille | 100,58 | 99,80 |
| Lackmus | 99,97 | 99,60 |
| Methylorange | 92,67 | 98,53 |
| Phenolphthaleïn | 101,80 | 102,00 |

Lackmus scheint danach das schärfste Reagens zu sein zwischen Säuren und Alkalien.

Hierauf beschäftigte sich Kebler mit der Titrirung der einzelnen Alkaloïde. Mit Chinin und Codeïn verfuhr er auf folgende Weise: 2 g wurden in Alkohol gelöst und die Lösung mit Alkohol zu 100 cc aufgefüllt. Zu 10 cc hiervon wurden nach Zufügung des Indicators ein geringer Ueberschuss der $^1/_{10}$ Normalsäure gegeben, tüchtig gemischt, einige Minuten stehen lassen, die Wandungen des Becherglases gut mit Wasser abgespült und schliesslich mit Alkali zurücktitrirt bis zum Farbenumschlag. Mit in Alkohol unlöslichen Alkaloiden muss natürlich anders verfahren werden. Man füllt 2 g von denselben in ein Becherglas, fügt 75 cc $^1/_{10}$ Normalsäure hinzu und erwärmt unter stetem Umrühren vorsichtig im Wasserbade, bis das Alkaloïd gelöst ist. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Bechers in einen graduirten Cylinder gegossen, mit destillirtem Wasser gut nachgespült und schliesslich mit Wasser bis zu 100 cc aufgefüllt. Je 10 cc dieser Flüssigkeit, welche 0,2 g Alkaloïd und 7,5 cc $^1/_{10}$ Normalsäure enthalten, werden dann titrirt. Die beschriebene Methode der Bestimmung der reinen Alkaloïde wendet Kebler besonders zur Werthbestimmung der rohen Alkaloïde und der verhältnissmässig rohen Rückstände an, welche man bei der Untersuchung galenischer Präparate auf ihren Alkaloïdgehalt meist erhält. Er konnte durch Titration in Rohcocaïn 97 % reines Alkaloïd nachweisen, während eine

quantitative Analyse 97,3 % ergab. In 2,89 % rohem Gesammtalkaloïdgehalte der Nux vomica wurden 2,12 % reiner Alkaloïde gefunden. Man kann demnach die Titrirmethode bei der Bestimmung der Alkaloïde nicht nur als eine Erleichterung, sondern auch als eine Verfeinerung bezeichnen.

Beiträge zur *Charakteristik einiger Alkaloïde und Glykoside* lieferte Em. Formanek[1]). Derselbe hat nach dem Verdampfen einer ganzen Reihe solcher Stoffe mit Salpetersäure und Behandlung des erhaltenen Rückstandes mit Alkalien oder anderen Stoffen ziemlich charakteristische, zur Identificierung geeignete Farbenreactionen erhalten. Aehnliche Reactionen benutzt man theilweise schon seit langer Zeit bei mehreren solchen Stoffen als Xanthin, Coffeïn, Theobromin, Atropin, Hyoscin, Hyoscyamin, Homatropin, Nepalin, Pseudoaconitin. — Formanek erhielt nun bei den nachfolgend genannten Stoffen charakteristische Reactionen, welche bisher nicht bekannt waren: 1. Aloin. Dasselbe löst sich, wie Dieterich fand, in Salpetersäure mit rother Farbe, welche rasch in Safrangelb, dann in Gelb übergeht. Der Abdampfrückstand löst sich in Alkohol mit rother Farbe, die durch alkoholische Cyankaliumlösung in Violett und dann in Rosenroth übergeht. — Ferner wird der Salpetersäure-Abdampfrückstand durch Ammoniakdämpfe braun, durch kalte Kalilauge gelb gefärbt; dampft man diese gelbe Flüssigkeit zur Trockene ab, so bleibt ein dunkler, etwas ins Violett übergehender Rückstand, der sich in Wasser mit der Farbe rothen Burgunderweins löst. — 2. Amygdalin. Der farblose oder schwach gelbliche Salpetersäure-Abdampfrückstand färbt sich mit Ammoniakdämpfen schön rosaroth; ähnlich wirkt auch Ammoniaklösung. Wässrige Lauge färbt den Rückstand braun-rosaroth, welche Färbung rasch verschwindet; alkoholische Kalilauge färbt den Rückstand schön rosaviolett, welche Farbe allmählich schwindet und in schmutzig gelbbraun übergeht. — 3. Brucin. Die rothe Brucinlösung in Salpetersäure giebt nach dem Abdampfen einen schönen gelben Rückstand, welcher, der Wirkung von Ammoniakdämpfen ausgesetzt, sich schön grasgrün färbt. Der gefärbte Körper ist ziemlich beständig und lässt sich im Trockenen im Vacuum einige Tage lang unverändert aufbewahren. Nach längerer Einwirkung von Ammoniakdämpfen wird der Abdampfrückstand braun. — Durch Einwirkung von Lauge in wässriger oder alkoholischer Lösung auf den mit Salpetersäure erhaltenen Abdampfrückstand entsteht keine charakteristische Färbung. Mit Schwefelwasserstoffwasser angefeuchtet färbt sich dieser Abdampfrückstand schön violett. — Diese Reactionen sind sehr empfindlich und auch geringe Bruchtheile von Milligrammen liefern eine schöne, deutliche Färbung. Falls dem Brucin eine grössere Menge von Strychnin beigemengt ist, werden diese Reactionen undeutlich. — 4. Cotoin löst sich in Salpetersäure mit schmutzig grüner Farbe,

1) Wiener med. Blätter 1895, 184.

welche bis ins Schwarze übergeht; durch Erwärmen oder längeres Stehenlassen geht diese Farbe ins Rostrothe über. Nach dem Abdampfen bleibt ein braunrother Rückstand mit einem Stich ins Braune. Mit wässriger Lauge oder mit Ammoniakdämpfen färbt sich der Rückstand schmutzig grün, welche Färbung rasch in Braun übergeht. — 5. Paracotoin löst sich in Salpetersäure mit rother Farbe, welche rasch gelb wird. Der schön gelbe Salpetersäure-Abdampfrückstand färbt sich mit Lauge oder Ammoniak schön roth; nur geht diese Färbung rasch ins Braungelbe über. — 6. Emodin liefert mit Salpetersäure eine gelbe Lösung, welche nach dem Abdampfen einen braun-zinnoberrothen Rückstand hinterlässt. Wässriges Ammoniak färbt diesen letzteren violett, welche Farbe rasch in Schmutzigroth übergeht. Mit wässriger und alkoholischer Kalilauge liefert er ebenfalls eine violette Färbung, welche später in Braun übergeht. — 7. Narkotin. Die mit Salpetersäure erhaltene grünlich-gelbe Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen einen grünlich-gelben Rückstand, welcher mit Ammoniak rasch vorübergehend schmutzig grün, dann braun wird. Auch mit Lauge färbt er sich schmutzig-grünbraun, welche Farbe rasch, besonders beim Erwärmen, in Gelbrothbraun übergeht. Nach dem Erwärmen über freier Flamme erhält man eine schöne ziegelrothe Färbung. — 8. Physostigmin löst sich in Salpetersäure mit gelber Farbe; diese Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen einen schön zinnoberrothen Rückstand, welcher nach längerem Erwärmen sich schön grün färbt und mit Wasser eine grüne Lösung giebt. Kalilauge ändert zunächst den grünen Rückstand nicht, später geht die Farbe in Braun über. Ammoniak ähnlich, nur hält sich das Grün länger. — 9. Salicin hinterlässt, mit Salpetersäure abgedampft, einen hellgelben Rückstand, welcher durch Einwirkung von Lauge oder Ammoniak sich etwas dunkler färbt, während bei Behandlung des Rückstandes mit Cyankali auf dem Wasserbade eine blutrothe Färbung entsteht, in Folge Zerlegung des Salicins in Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure. — 10. Strychnin. Nach R. Schiff verwandelt sich das Strychnin bei Einwirkung von Salpetersäure unter Entweichen von Kohlensäure in Kakostrychnin, welches aus Salpetersäure in schönen goldgelben Nadeln krystallisirt und sich in wässriger Lauge mit violetter Farbe löst. Menegazzi und Vitali haben auf Grund dieser Beobachtung folgende Reaction empfohlen: Nach dem Abdampfen des Strychnins mit Salpetersäure bleibt ein gelber Rückstand zurück, welcher mit Ammoniak sich orangegelb, mit wässriger Lauge rothviolett färbt; noch schöner färbt sich derselbe mit Alkohollauge. Die rothviolette Färbung geht allmählich in Braun über. — Diese Reaction gelingt auch, wie Formanek gefunden hat, bei Gegenwart einer grösseren Menge Brucin, was bekanntlich bei der Kaliumdichromatprobe nicht der Fall ist. — Die angeführten Reactionen sind charakteristisch, sehr empfindlich und gelingen sehr gut auch mit Bruchtheilen von Milligrammen. Die übrigen Alkaloïde und Glykoside, welche

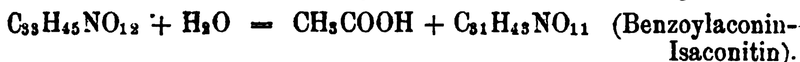
geprüft wurden, lieferten vielfach auch verschiedene Färbungen, doch sind dieselben zu unentschieden und nicht charakteristisch genug.

Ueber die *Aconitine des Handels* hat Dohme[1]) Untersuchungen angestellt. Derselbe fand besonders in Bezug auf den Schmelzpunct der Aconitinsorten sehr grosse Abweichungen. Fünf untersuchte Proben zeigten Schwankungen von 95° bis 195° C., so dass es dem Verf. sofort klar wurde, dass hier keine einheitlichen Präparate vorliegen konnten. Nach weiteren Untersuchungen kommt er zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. dass kein im Handel vorkommendes Aconitin das reine Alkaloïd mit dem Schmelzpuncte 197 bis 198° C. (Freund) darstellt, sondern dass Gemische von Aconitin mit mehr oder weniger Pseudoaconitin, Apoaconitin u. s. w. vorliegen; 2. dass keine zwei Proben identisch sind; 3. dass keine zwei genügend übereinstimmen, um davon denselben physiologischen Effect erwarten zu dürfen, und dass in keinem Falle die therapeutische Wirkung des reinen Aconitins zu erhalten ist; 4. dass, bis die übrigen Bestandtheile der Aconitwurzel besser bekannt werden, eine zuverlässige Methode zur Werthbestimmung der Wurzel, resp. des Aconitins, nicht formulirt werden kann; 5. dass Aconitin erst dann von der Pharmakopöe aufgenommen werden sollte, wenn sichere Identitätsproben für dasselbe ermittelt sind, bis also ein gleicher und constanter physiologischer Effect erreichbar ist.

*Aconitin.* Dunstan und Carr hatten im Januar 1894 in der Londoner chem. Gesellschaft drei Mittheilungen über die *Constitution* und *Zersetzungsproducte des Aconitins* gemacht. Der Inhalt derselben bezog sich darauf, dass erstens Aconitin ($C_{33}H_{45}NO_{12}$) sich beim Erhitzen in Pyroaconitin und Essigsäure zersetzt und zweitens, dass letzteres Pyroaconitin sich durch Hydrolyse (Invertirung mittels Schwefelsäure) in Benzoësäure und Pyroaconin zerlegt. Ausserdem sollte sich Aconitin in neutraler Lösung in Isaconitin verwandeln und bei der Hydrolyse Essigsäure abspalten. Freund und Beck hatten ebenfalls die Constitution und die Zersetzungsproducte des Aconitins studirt und dabei von Anfang an die schon 2 Jahre vorher gemachten Entdeckungen von Ehrenberg und Purfürst benutzt bezw. controlirt und für richtig befunden. Sie fanden, dass die Formel des Aconitins $C_{34}H_{47}NO_{11}$ lauten muss, dass dasselbe bei der Hydrolyse Essigsäure und einen Picraconitin genannten (dem Isaconitin identischen) Körper liefert und dass die von Wright ($C_{26}H_{39}NO_{11}$) und die von Dunstan ($C_{26}H_{41}NO_{11}$) für Aconin aufgestellten Formeln nicht richtig waren. Nach den genannten Autoren hat letzteres die Formel $C_{25}H_{41}NO_{9}$, während das Aconitin als Acetylbenzoylaconin anzusehen ist. Diesen von Freund und Beck veröffentlichten Thatsachen gegenüber beanspruchte Dunstan die Priorität in Bezug auf die Entdeckung, dass Aco-

1) Pharm. Rundsch. 1895.

nitin Acetylbenzoylaconin sei und er bemerkte in einer Zuschrift an die D. chem. Gesellschaft, dass in den Zeitungsberichten allerdings die Bezeichnung Acetylbenzoylaconin nicht enthalten sei, die Sache selbst aber sei in seinen Originalarbeiten, wenn auch mit anderen Worten, bereits vor den Veröffentlichungen von Freund und Beck bekannt gemacht worden. Daraufhin erschien eine Erwiderung nebst neuen Mittheilungen über Aconitin von Freund und Beck. Dunstan sagt in seiner dritten, nach den Veröffentlichungen von Freund und Beck gedruckten Originalarbeit, dass Aconitin bei der Hydrolyse genau 9,27 % Essigsäure liefere und dass diese Hydrolyse in 2 Phasen vor sich gehe:



$C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = CH_3COOH + C_{31}H_{43}NO_{11}$ (Benzoylaconin-Isaconitin).

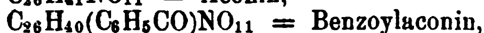


$C_{31}H_{43}NO_{11} + H_2O = C_6H_5COOH + C_{24}H_{39}NO_{10}$ (Aconin).

Der Zusammenhang oder die Verwandtschaft zwischen den genannten Körpern soll nach der dritten Originalarbeit Dunstan's durch folgende drei Formeln erläutert werden:



$C_{26}H_{41}NO_{11}$ = Aconin,



$C_{26}H_{40}(C_6H_5CO)NO_{11}$ = Benzoylaconin,



$C_{26}H_{39}(C_6H_5CO \,.\, CH_3CO)NO_{11}$ = Acetylbenzoylaconin.

Die hier wiedergegebene Formel für Benzoylaconin entspricht also der im Anfang erwähnten Dunstan'schen Formel für Aconitin $C_{33}H_{45}NO_{12}$ und die Gruppe Aconin hat zweierlei Gesicht erhalten, nämlich $C_{24}H_{39}NO_{10}$ und $C_{26}H_{41}NO_{11}$ während die Gesammtformel für Acetylbenzoylaconin nach Dunstan's drei Typen gleich $C_{35}H_{47}NO_{13}$ sein würde. Im Allgemeinen also behauptet der englische Professor nach einander folgendes: Erst soll Isaconitin isomer Aconitin mit der Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$ sein. Darauf wird Isaconitin als Synonym für Benzoylaconin = $C_{31}H_{43}NO_{11}$ hingestellt, und schliesslich wird die Gesammtformel für Acetylbenzoylaconin, welches doch gleich Aconitin ist, als $C_{35}H_{47}NO_{13}$ bezeichnet.

In einer weiteren die Sachlage aufklärenden Abhandlung sagt Dunstan [1]), dass die Formeln von Aconin und Isaconitin in Bezug auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff einander so nahe liegen, dass die Anwesenheit oder Abspaltung einer Acetylgruppe durch die Elementaranalyse nicht nachzuweisen war. Er hat deshalb in seinen ersten Veröffentlichungen alte Formeln verwendet und konnte in Bezug auf die Formeln erst dann consequent auftreten, als es ihm gelungen war, auf Grund genauer Analysen das früher Behauptete zu beweisen. Weiterhin äussert sich Dunstan folgendermaassen: Der nothwendige Beweis für unsere Annahme konnte demzufolge nur durch genaue Bestimmung der bei den genannten Processen gebildeten Essigsäure erbracht werden. Bei den Bemühungen aber, welche

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1302, 1118.

wir auf die Bestimmung der Essigsäure seinerzeit verwendeten, traten so unerwartete Schwierigkeiten in den Weg, dass eine exact quantitative Arbeit unmöglich wurde. Demzufolge mussten wir uns damit begnügen, die vorläufig erhaltenen Resultate festzuhalten, und von der Aufstellung einer maassgebenden Formel Abstand nehmen. Aus diesem Grunde wurde die alte Formel für Isaconitin wieder eingesetzt. Gleichzeitig aber ist darauf hingewiesen worden, dass sowohl in Bezug auf Nomenclatur und Formeln spätere Berichtigungen nicht ausgeschlossen wären. Schliesslich konnten wir mit Sicherheit behaupten, dass genau 1 Molekül Essigsäure bei der Verwandlung von Aconitin in Isaconitin bezw. in Aconin sich abspaltet. Wir sagten demzufolge in unserer dritten Arbeit, dass Aconitin ein Acetylderivat sei, welches unter gewissen Umständen seine Acetylgruppe wieder verliert. In ihrer ersten Abhandlung sagten Freund und Beck zwar, dass Aconitin bei der Hydrolyse Essigsäure abspaltet, belegten diese Behauptung aber ebenso wenig mit Thatsachen, wie die gleichzeitig aufgestellte Annahme, dass Aconitin gleich Acetylbenzoylaconin sei. In einer dem Vorstande der Chemical Society eingesandten Arbeit haben wir den bisher fehlenden Beweis dafür erbracht, dass Aconitin wirklich Acetylbenzoylaconin ist. Ausserdem konnten wir jetzt auch die Abspaltung von Essigsäure durch Zahlen beweisen. Diese Rechtfertigung unsererseits wiesen Freund und Beck mit dem Hinweise darauf zurück, dass die Bildung von Essigsäure schon durch Ehrenberg und Purfürst nachgewiesen worden sei, und dass sie diese Arbeiten ihren eigenen Forschungen zu Grunde gelegt hätten. Ehrenberg und Purfürst haben jedoch nur gesagt, dass beim Kochen von Aconitin mit Wasser sich Benzoësäure, Methylalkohol und eine Säure, wahrscheinlich Essigsäure, bilden, ohne eine genaue Analyse dafür beizubringen. Sie schlossen daraus, dass Aconitin erst Benzoësäure abspalte und dann Picraconitin bilde, dann, dass Picraconitin unter Entwicklung von Methylalkohol in Napellin übergehe, und dass schliesslich dieses Napellin unter Abspaltung von Essigsäure Aconin bilde. Diese Annahme Ehrenberg's und Purfürst's haben Freund und Beck dazu veranlasst, das Aconitin als Acetylbenzoylaconin darzustellen und zu behaupten, dass dasselbe unter Verlust von Essigsäure Picraconitin bildet. — Dunstan und Carr halten demnach ihre Prioritätsansprüche nach jeder Richtung hin aufrecht. Die Aufstellung einer bestimmten Formel für Aconitin wird so lange unterbleiben müssen, bis man im Stande sein wird, einfachere Derivate des Körpers darzustellen. Nach den neuesten Analysenbefunden glauben jedoch Dunstan und Carr, dass die von ihnen früher angegebene Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$ die grösste Berechtigung habe.

Einige *Acetylderivate von Benzaconin und Aconitin* stellten W. R. Dunstan und Fr. H. Carr [1]) dar. Wenn auch ihre Versuche, durch Einführung einer Acetylgruppe Benzaconin in Aconitin

1) Chem. News 1895, Vol. 71. 98.

überzuführen, erfolglos waren, so erhielten sie doch dabei mehrere neue Verbindungen, die eine Bestätigung der Richtigkeit der von den Verfassern angegebenen Formeln $C_{31}H_{43}NO_{11}$ und $C_{33}H_{45}NO_{12}$ in sich trugen. Behandelt man das in Chloroform gelöste Benzaconin 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid, so resultirt eine amorphe Base, die krystallinische Salze bildet und deren Bromhydrat bei 265° schmilzt. Die anscheinend nicht giftige Substanz zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in einer geschlossenen Röhre in Essigsäure und Benzaconin; durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 100°, bezw. nach Liebermann's Methode entsteht eine, bei 255—256° schmelzende Base, die bei der Hydrolyse sich in Aconin, Benzoësäure und 24,4 % Essigsäure spaltet, hiernach also ein Triacetyl-Benzaconin ist. Diese Substanz scheint mit dem Freund-Beckschen angeblichen Monoacetylderivat identisch zu sein. Anscheinend ist sie ungiftig. Wirkt Acetylchlorid in der Kälte auf in Chloroform gelöstes Benzaconin, so entsteht eine bei 162° schmelzende krystallinische Base, welche krystallinische Salze, darunter auch ein Goldchlorid bildet. Vermuthlich haben wir es hier mit einem Triacetylbenzaconin von der Formel $C_{31}H_{40}(CH_3CO)_3NO_{11}$ zu thun. Fügt man diesem Körper eine weitere Menge Acetylchlorid zu oder lässt man dieses bei 100° in einer geschlossenen Röhre auf Benzaconin einwirken, so bildet sich eine bei 211° schmelzende krystallinische Base, welche Tetracetyl-Benzaconin zu sein scheint und ein bemerkenswerthes, farbloses, bei 225° schmelzendes Goldchlorid bildet. Auf Aconitin wirkt Essigsäureanhydrid nicht ein. — Acetylchlorid bildet das bei 158° schmelzende Diacetylaconitin, das sich von dem ihm isomeren Triacetylbenzaconin hauptsächlich durch seine physiologische Wirkung unterscheidet, die der des Aconitins gleicht, ferner unterscheidet es sich von jenem durch sein Vermögen, ein Golddoppelsalz zu bilden, als auch durch seine Krystallform. Ebenso ist das Triacetylaconitin von dem isomeren Tetracetylbenzaconin sowohl durch seine krystallinische Form, als auch durch sein physiologisches Verhalten verschieden. Pyraconitin und Acetylchlorid wirken unter Bildung einer krystallinischen bei 203° schmelzenden Base aufeinander, welche Triacetylpyraconitin ist. Dieser Körper scheint nicht giftig zu sein. Bei der Untersuchung dieser Körper wurde nicht nur ihre Zusammensetzung, sondern auch die Menge der bei ihrer Hydrolyse freiwerdenden Essigsäure bestimmt; diese sowie auch die organische Verbrennung gaben Zahlen, die mit der von den Verfassern für Aconitin angegebenen Zusammensetzung völlig übereinstimmten. Ihre neue Formel für Benzaconin $C_{31}H_{43}NO_{11}$ stützen die Verfasser mit der Thatsache, dass sich bei der Bildung des Benzaconins aus Aconitin $C_{33}H_{45}NO_{12}$ ein Molekül Essigsäure aus diesem abspaltet. Auch der Goldgehalt des so bemerkenswerthen, farblosen Chlorgoldbenzaconins stimmt mit der angegebenen Formel überein. Uebrigens konnte dieses Salz auch in kry-

stallinische Form übergeführt werden. Die von Freund und Beck, sowie von Dunstan und Carr angegebenen Formeln unterscheiden sich wie folgt:
Triacetylaconitin Freund $C_{40}H_{33}NO_{14}$ Dunst. u. Carr $C_{39}H_{51}NO_{15}$;
Diacetylaconitin Freund $C_{38}H_{51}NO_{13}$ Dunst. u. Carr $C_{34}H_{49}NO_{14}$;
Pyraconitinbromd Freund $C_{32}H_{43}NO_9HBr$
Dunst. u. Carr $C_{31}H_{41}NO_{10}HBr$;
Aconin Freund $C_{25}H_{41}NO_9$ Dunst. u. Carr $C_{24}H_{39}NO_{10}$.

Freund und Beck hatten angegeben, dass das von Dunstan und Jowett (s. Jahresber. 1893, 487) beschriebene *α-Aconitingoldchlorid* ein Trihydrat und die *β*-Verbindung deren wasserfreies Salz sei. Dafür erwähnen sie die *γ*-Verbindung gar nicht, glauben jedoch durch Auskrystallisation aus absolutem Alkohol ein neues Salz erhalten zu haben, das sie als Alkoholat betrachten. Dieses Salz soll bei 135° schmelzen und beim Erhitzen oder bei längerem Verweilen unter dem Exsiccator seinen Alkohol verlieren. W. R. Dunstan und H. A. D. Jowett[1]) nahmen ihre Untersuchungen in Folge der widerstreitenden Angaben auf's Neue auf und konnten ihre früheren Angaben nur bestätigen. Da das *α*-Goldchlorid 19,64 % Gold enthält und die Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}HAuCl_4$ 18,89 % erfordert, so kann es kein Trihydrat sein, denn dieses würde einen Procentsatz von 18,86 oder 18,89 % erheischen. Erhitzt man das Salz einige Stunden lang bei 100—120° und wägt in Intervallen, so erhält man einen weit geringeren Gewichtsverlust, als solchen, wie er für das Trihydrat erforderlich ist. Das von den Verfassern nach der von Freund und Beck beschriebenen Methode dargestellte angebliche Alkoholat des Aconitingoldchlorids gleicht dem Ansehen nach dem *β*-Goldchlorid der Verfasser. Das lufttrockene Salz schmolz zwischen 145—152°. Beim Trocknen verliert es noch lange nicht so viel an Gewicht, als für ein Alkoholat (4,46 bis 4,47 %) anzunehmen ist. Aus allen diesen Gründen schliessen die Verfasser, dass das angebliche Trihydrat lediglich ein mit etwas anhängendem Alkohol verunreinigtes *β* - Goldchlorid ist. Dieser Alkohol verflüchtigt sich bei längerem Stehen an der Luft.

Ueber die *Aconitalkaloïde und über die Zusammensetzung des Pseudaconitins* geben W. R. Dunstan und Fr. H. Carr[2]) weitere Mittheilungen. Mit dem Namen Pseudaconitin bezeichnete Alder Wright das giftige, in Aconitum ferox enthaltene Alkaloïd, eine krystallinische, bei 104—105° schmelzende Base von der Zusammensetzung $C_{36}H_{49}NO_{12}$. Bei der Hydrolyse liefert es Pseudaconin und ein Molekül Dimethylprotokatechusäure (Veratrumsäure). Die Verfasser haben eine Prüfung dieser Angaben vorgenommen. Das von ihnen verwendete Pseudaconitin war aus den Wurzeln von Aconitum ferox dargestellt. Die sehr gereinigte krystallinische Base schmolz bei 201°, also um 100° höher, als Wright und Luff ergaben. Der Schmelzpunct wurde durch frac-

---

1) Chem. News 1895, Vol. 71, 99. 2) The Chemical News 1895, Vol. 72, 58.

tionirte Krystallisation nicht verändert. Erhitzt man die Verbindung leicht über ihren Schmelzpunct, so verliert das Pseudaconitin ein Molekül Essigsäure unter Bildung einer neuen Base, des Pyropseudaconitins. Bei der Hydrolyse verliert dieses ein Molekül Dimethylprotokatechusäure unter Bildung von Pyropseudaconin. — Erhitzt man schwefelsaures Pseudaconitin in einer geschlossenen Glasröhre mit Wasser, so erleidet es, ähnlich dem Aconitin theilweise Hydrolyse, die Acetylgruppe wird unter Bildung von Essigsäure eliminirt. Dabei bildet sich ein dem vom Aconitin derivirenden Benzaconin entsprechendes Alkaloïd, welchem die Verfasser den Namen Veratrylpseudaconin beilegen. Diese Substanz ist eine bei 181° schmelzende krystallinische Base, die bei der Hydrolyse Pseudaconin und Dimethylprotokatechusäure liefert. Die Aehnlichkeit zwischen der Constitution von Aconitin und des Pseudaconitins ist mithin eine vollständige. Das Molekül eines jeden Alkaloïdes enthält eine Acetylgruppe, beide Alkaloïde erleiden in derselben Weise Hydrolyse. Im Pseudaconitin ist jedoch die Benzoylgruppe des Aconitins vertreten durch die Veratrylgruppe. Aconitin ist Acetylbenzaconin und Pseudaconitin ist Acetylveratrylpseudaconin, Pseudaconin scheint von dem vom Aconitin derivirenden Aconin deutlich verschieden zu sein. Wahrscheinlich ist das von dem Verfasser isolirte krystallinische sehr giftige Alkaloïd mit Wright's Pseudaconitin identisch. Nähere diesbezügliche Untersuchungen sind in Aussicht gestellt.

Ein von J. C. Umney[1]) zur *Bestimmung des Aconitins in galenischen Präparaten* angegebenes Verfahren beruht auf der von Dunstan und Carr (s. oben) beobachteten Zersetzung des Aconitins durch Hydrolyse, wodurch es sich in Aconin, Essigsäure und Benzoesäure spaltet. Die Essigsäure ist ein Spaltungsproduct des krystallisirten Aconitins, die Benzoesäure ein Product des sich, insofern es sich um reines Aconitin handelt, bei der Hydrolyse des letzteren bildenden Benzaconins. Man hydrolysirt das isolirte Alkaloïdgemenge, indem man es 2 Stunden lang auf dem Wasserbad in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche, die mit einem bestimmten Volumen alkoholischer Aetzkalilauge beschickt ist, erhitzt. Die an das Aetzkali gebundene Essigsäure und Benzoesäure ermittelt man, indem man das nicht gebundene Aetzkali titrimetrisch bestimmt. Nach der Titration wird die Lösung auf's Neue alkalisch gemacht und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Hierauf giebt man zur Abscheidung der Benzoesäure einen hinreichenden Ueberschuss von Salzsäure zu, schüttelt mit Aether mehrmals aus und wiegt die Benzoesäure. Aus der gleichen Menge Benzoesäure wird diejenige Menge Alkali berechnet, die zu ihrer Neutralisation nöthig ist. Zieht man diese nun von der zur Neutralisation der Benzoesäure und Essigsäure nöthigen Gesammtmenge ab, so erhalten wir das zur Neutralisation der letzteren verbrauchte Kalihydrat, worauf die Menge des

1) The pharmaceutical Journal and Transactions 1895, No. 1293, 860.

hydrolysirten krystallinischen Aconitins berechnet werden kann. Dasselbe liefert 9,30 beziehungsweise 9,27 % Essigsäure bei der Hydrolyse. Die Bestimmung der Essigsäure, beziehungsweise des reinen krystallisirten Aconitins ergiebt uns indirect auch die Menge des in der Gesammtmenge der Aconitalkaloïde ursprünglich als solches vorhandenen Benzaconins an. Sie berechnet sich aus der gesammten Menge der durch Hydrolyse der Aconitalkaloïde erhaltenen Benzoesäure weniger der Benzoesäure, die sich aus der bereits ermittelten Menge krystallisirten Aconitins abspaltet.

Ueber die *Alkaloïde von Anagyris foetida* berichten A. Partheil und L. Spasski[1]). Die Untersuchung des käuflichen Anagyrinum hydrobromicum führte zu der Erkenntnis, dass dieses Präparat kein einheitlicher chemischer Körper ist; ebenso gelang es unschwer, nachzuweisen, dass in den Samen der Anagyris foetida mindestens zwei Alkaloïde vorhanden sind. Das eine derselben erwies sich als identisch mit Cytisin; das andere, das Anagyrin, zeichnet sich dadurch aus, dass es die bisher für das Cytisin für charakteristisch gehaltene v. d. Moer'sche Reaction ebenfalls liefert. Ob ausser diesen beiden Alkaloïden noch weitere Basen in den Anagyrissamen vorkommen, lässt sich zur Zeit noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Behufs Darstellung der Alkaloïde wurden die grob gepulverten Anagyrissamen in einem Percolator mit essigsäurehaltigem Alkohol von 60 % ausgezogen. Von den erhaltenen Tincturen wurde der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Extract mit Wasser verdünnt und zur Trennung von fettem Oel und ausgeschiedenem Harz durch ein genässtes Filter filtrirt. Dieses Filtrat wurde mit Bleiessig gefällt, abermals filtrirt, ohne vorheriges Entbleien mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb das Rohalkaloïd als ein bräunliches Oel, welches keine Neigung zeigte zu krystallisiren. Die Trennung der beiden Basen erfolgte in der Weise, dass die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Rohbasen mit Quecksilberchlorid versetzt, das entstehende Quecksilberdoppelsalz mit sublimathaltigem Wasser ausgewaschen und der Niederschlag sodann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das von letzterem Gase befreite Filtrat diente sodann zur Darstellung des Platindoppelsalzes des Anagyrins. Das Filtrat vom Anagyrinquecksilberchlorid wurde mit Schwefelwasserstoff entquecksilbert, die von $H_2S$ befreite Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht und das Cytisin mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Lösungsmittels blieb das Cytisin als beim Erkalten direct krystallisirende Masse zurück. Das in der beschriebenen Weise gewonnene Alkaloïd erwies sich als vollkommen identisch mit Cytisin. Mit der berechneten Menge Weinsäure zersetzt, lieferte die Lösung der Base beim Verdunsten die charakteristischen Krystalle des

1) Apoth. Ztg. 1895, 903.

Cytisin-$\delta$-Tartrats. — Zur Darstellung des Anagyrins wurde die aus der salzsauren Lösung, wie oben erwähnt, gefällte Quecksilberverbindung mit Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit und die Lösung zunächst in üblicher Weise in das Platindoppelsalz verwandelt. Das Anagyrinplatinchlorid ist in kaltem Wasser wenig löslich und löst sich auch in heissem Wasser nicht gerade reichlich auf. Je nach den äusseren Bedingungen wurde es in orangerothen Nadeln oder Täfelchen erhalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Ein Theil des Anagyrinplatinchlorids wurde behufs Darstellung der freien Base mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das von $H_2S$ befreite Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms blieb das Anagyrin als eine zähe, schwach gelblich gefärbte, firnissartige Masse zurück, welche schliesslich im Exsiccator harzartig wurde, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, deshalb auch nicht analysirt wurde. Die Base liefert beim Behandeln mit Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd die v. d. Moer'sche Reaction; letztere ist daher für Cytisin nicht charakteristisch, sondern kommt auch dem Anagyrin zu. Die wässerige Lösung des Anagyrins dreht, ebenso wie die des Cytisins, den polarisirten Lichtstrahl nach links. Dadurch unterscheidet sich das Anagyrin von dem Matrin, dem Alkaloïde von Sophora angustifolia, mit dem es die Fällbarkeit durch Quecksilberchlorid in saurer Lösung gemeinsam hat. Die von Reale aufgestellte Formel $C_{11}H_{34}NO_8$ für das Anagyrin ist offenbar unrichtig; ob die von Hardy u. Gallois für diese Base abgeleitete Formel $C_{14}H_{18}N_2O_2$ den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, dürfte angesichts der ermittelten Werthe einigermassen zweifelhaft erscheinen; indessen stehen die Verfasser von der Aufstellung einer neuen Formel einstweilen ab, bis ein umfangreicheres Material, vor allèm die Analyse des reinen Alkaloïdes, vorliegt. Als sichere Ergebnisse der vorläufig angestellten Untersuchungen dürfen wir folgende ansehen: 1. In den Anagyrissamen ist Cytisin enthalten. 2. Neben diesem Alkaloïde findet sich in denselben noch Anagyrin. 3. Ausser dem Cytisin liefert auch das Anagyrin die v. d. Moer'sche Reaction.

*Anagyrinum hydrobromicum cryst.*, $C_{14}H_{18}N_2O_2 . HBr$, bildet weisse glänzende Schüppchen, löslich in Wasser und in Weingeist. Schmelzpunct: 265—266° C. Bei Warmblütern bewirkt das Anagyrin Erbrechen, Schüttelfrost, Erlöschen der Muskelbewegungen, Verringerung der Respiration, schliesslich Stillstand der Respiration und des Herzmuskels[1]).

Zur *Kenntniss der Angostura-Alkaloïde* lieferte H. Beckurts[2]) weitere Beiträge im Anschluss an frühere Untersuchungen (s. Jahresber. 1891, 493). Ueber die vorliegende Abhandlung, welche zunächst über *Cusparin*, dessen Eigenschaften und Verbindungen

1) Ber. von E. Merck 1895, Jan. 2) Arch. d. Pharm. 1895, 410.

berichtet, wird nach Veröffentlichung des noch ausstehenden Schlusstheiles der Arbeit im Zusammenhang berichtet werden.

*Arecolinum hydrobromicum*, $C_8H_{13}NO_2 . BrH$, ist das am besten charakterisirte, luftbeständige, nicht hygroskopische Salz des Arecolins. Es krystallisirt in weissen Nädelchen, die sich in Wasser leicht lösen und bei 167—168° C. schmelzen; auf Zusatz von Kaliumwismuthjodid entsteht in der Lösung ein mikrokrystallinischer granatrother Niederschlag. Aus den Untersuchungen von Fröhner geht hervor, dass das Arecolin ein speicheltreibendes Mittel ersten Ranges ist und dass wir in dem Arecolin ein Laxans besitzen, welches dem Eserin ziemlich gleichkommt. Das Arecolin wirkt somit ähnlich wie eine Combination von Eserin und Pilocarpin und verdient in Folge dieser seiner Doppelwirkung und wegen seiner Billigkeit als Ersatzmittel des Eserins und Pilocarpins in allen Krankheiten geprüft zu werden, bei denen eine Entleerung des Darmkanals mit gleichzeitiger Verflüssigung des Darminhalts beabsichtigt wird, z. B. bei der Verstopfungskolik der Pferde. Ein Vorzug des Arecolins gegenüber dem Pilocarpin liegt in der 10mal geringeren Dosis; dem Eserin gegenüber spricht für das Arecolin die Haltbarkeit. Die mittlere Dosis des Arecolin. hydrobromic. beträgt 0,08 g; 0,1 g ist bei Pferden die Maximaldosis. Diese Zahlen beziehen sich lediglich auf die subcutane Injection; alle übrigen Applicationsmethoden sind entbehrlich. Die Lösungen sind immer „ex tempore“ zu bereiten (0,08 Arecolin in 4—5 cc Aqua destillata) und vor der Injection nicht zu erwärmen [1]).

Nach eingehender *Untersuchung der Berberisalkaloïde* durch H. Pommerehne [2]) sind nun folgende Resultate bekannt: Auf Grund der Werthe, welche die Analysen der freien Base, sowie einer Anzahl ihrer Salze lieferten, kommt dem Oxyacanthin die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ zu. Im Moleküle des Oxyacanthins ist ein Sauerstoffatom in Form einer Hydroxylgruppe und die beiden anderen sind wahrscheinlich in Gestalt von Methoxylgruppen vorhanden. Mit Jodmethyl liefert es ein Additionsproduct, welches durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in eine Ammoniumbase übergeht. Somit ist das Oxyacanthin als eine tertiäre Base anzusehen. Ferner ist es optisch activ, rechtsdrehend. Dem Berbamin kommt die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ zu, wie sich aus den für das Hydrochlorid und das Platinsalz gefundenen Werthen ergiebt. Vom Berberin giebt es ein saures und ein neutrales Sulfat = $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Mit $CO_2$ behandelt, liefert das Berberin ein Bicarbonat, mit HCN ein wohlcharakterisirtes Cyanid und mit Jodalkylen gering beständige Additionsproducte.

Perkin und Hummel [3]) beobachteten das *Vorkommen von Berberin* in Toddalia aculeata, einer in Indien einheimischen Rutacee, welche zum Färben und als Heilmittel Anwendung findet.

---

1) Ber. von E. Merck 1895, Jan. 2) Archiv der Pharmacie 1895, 127. 3) Chem. Ztg. 1895, 755.

Ebenso ist Berberin enthalten im Farbstoffe von Evodia meliaefolia, einem in China und Japan wachsenden Baume.

Einen dem *Berberin isomeren* und chemisch ihm nahe verwandten Körper hat Nencki[1]) durch Synthese aus Opiansäure und Chinaldin erhalten. Die Verbindung krystallisirt sich aus 1 Mol. Wasser und schmilzt bei 103°.

Eine Anzahl *Reactionen des Chelidonins* mit Phenolen und Schwefelsäure hat Battandier[2]) angegeben. In ein Porzellanschälchen giebt man einen Tropfen Guajakol sowie 0,5 cc concentrirte Schwefelsäure und mischt; hierauf bringt man an den Rand des Schälchens eine geringe Menge Chelidonin und lässt es von der Flüssigkeit durchfeuchten. Nach einigen Augenblicken fliessen dunkel karminroth gefärbte Streifen nach unten. Thymol statt Guajakol giebt unter gleichen Verhältnissen eine beständige Rosafärbung; es ist nur darauf zu achten, dass man das Chelidonin zusetzen muss, ehe die Mischung von Schwefelsäure und Thymol blau geworden ist. Phenol statt Guajakol angewendet, giebt nur eine leichte Rosafärbung. α-Naphthol giebt dunkelgrüne, β-Naphthol braunviolette, Brenzkatechin rosaviolette, Hydrochinon und Resorcin schmutzig gelbe Streifen, die bald durch die blaue Färbung verdeckt werden, welche beim Mischen von Resorcin mit Schwefelsäure auftritt; Phloroglucin giebt schmutzig gelbe, bald isabellfarbig werdende Streifen; Pyrogallol giebt rothe, in Gelb übergehende, Tannin gelbe, allmählich dunkelgrün werdende Streifen.

Beiträge zur *Kenntniss der Chelidonium-Alkaloïde* theilte N. Orlow[3]) mit. Derselbe beschrieb die Darstellung und Reactionen des *Chelerythrins* und *Chelilysins.*

*Zwei neue China-Alkaloïde* hat J. E. de Vrij[4]) aufgefunden. Das eine aus dem Rohchinin der Fabriken gewonnene neue krystallisirte Alkaloïd ist noch nicht weiter untersucht. Das andere ist ein neues, ebenfalls sehr schön krystallisirtes Alkaloïd aus der Cinchona Ledgeriana. Letzteres kommt in sehr kleinen Mengen in der Mutterlauge der Tartrate vor, welche man bei der Analyse der Ledgerianarinde erhält. Das alkalisch reagirende Nitrat unterscheidet sich von allen anderen Cinchona-Alkaloïden durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser. 1 Th. löst sich erst in 1000 Th. Wasser von 15° C. Von dem Arnaud'schen Alkaloïd Cinchonamin unterscheidet es sich durch seine leichte Löslichkeit in überschüssiger verdünnter Salpetersäure.

O. Hesse[5]) bringt einige Notizen über *China-Alkaloïde.* Durch Einwirkung von Jodmethyl auf krystallisirtes Chininhydrat in alkoholischer Lösung wurde *Chininmethyljodid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . CH_3J + 2 H_2O$, erhalten, unter etwas abgeänderten Bedingungen auch

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXVII, 1969. 2) Compt. rend. 1895 5. Febr. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 369, 385.
4) durch Pharm. Centralh. 1895, 511. 5) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 1218.

die Verbindung mit nur 1 Mol. Krystallwasser. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge gelangte Hesse von dieser Verbindung zum Methylchinicin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$, welches gleich dem Chinicin mit Oxalsäure ein in zarten Nadeln krystallisirendes neutrales Salz liefert. — Den gewöhnlichen vier Chinabasen entsprechen die natürlichen Hydrobasen, so zwar, dass zwischen jedem Paar derselben das gleiche Verhältniss stattfindet. Es verhält sich also Chinin: Hydrochinin = Conchinin: Hydroconchinin = Cinchonidin: Hydrocinchonindin = Cinchonin: Hydrocinchonin. Die 4 Hydrobasen enthalten je 2 Atome Wasserstoff mehr als die entsprechenden gewöhnlicheren China-Alkaloïde und zwar in der „zweiten Hälfte" angelagert, welche unter gewissen Verhältnissen als Cincholeupon zur Abscheidung gelangen kann. Durch diese Anlagerung verlieren diese Basen die Fähigkeit, Halogenwasserstoff zu addiren.

Einige der *gebräuchlichsten Chininnachweise* hat F. G. Wormley[1]) auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Mittels der Thalleiochinprobe ist der Nachweis bereits in einer Lösung von 1 : 5000 nicht mehr unter allen Umständen sicher zu führen, selbst dann nicht, wenn 5 cc dieser Lösung zur Anwendung gelangen; dagegen erwies sich die Flückiger'sche Modification dieses Verfahrens (Bromwasser statt Chlorwasser) vielleicht empfindlicher (1 : 20000), jedoch nur, wenn gewisse innerhalb sehr enger Grenzen schwankende Verhältnissmengen von Reagens und Chinin angewendet wurden; in allen übrigen Fällen war die Grünfärbung nicht wahrzunehmen. Der Vogel'sche Nachweis (Rotfärbung bei Zugabe von Ammoniak und Ferricyankalium) erwies sich bedeutend minder empfindlich. Die Herapathit-Reaction erwies sich bis zu Lösungen von 1 : 500 völlig verlässlich; der Rückstand eines Tropfens einer Lösung von 1 : 1000 kann beim Befeuchten mit Essigsäure und einer Spur Jodlösung befriedigende Resultate geben. Die Fluorescenz in einer völlig säurefreien Sulfatlösung ist bei Beobachtung von 50—100 cc unter Anwendung gewöhnlichen reflectirten Lichtes in Lösungen von 1 : 50000 noch sehr deutlich wahrnehmbar, die Anwesenheit von Chloriden, Bromiden und Jodiden, ebenso von Phenacetin verhindert die Fluorescenz.

Zur *Thalleiochinreaction* machte J. Ducommun[2]) nachstehende Mittheilung. Bekannt ist die rothe Färbung von Chininsalzlösungen auf Zusatz von Blutlaugensalz, Chlorwasser und Ammoniak. Eine sehr schöne rothe Färbung erhält man auch mit einem Gemisch 1 %ig. Antipyrin- und Chininlösungen auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak. Antipyrin verändert also die durch Auftreten einer grünen Farbe charakteristische Thalleiochinreaction der Chininsalze. Seine Einwirkung hört erst bei einem Verhältniss von 0,25 Antipyrin zu 5,0 Chinin auf. Andere Körper, wie Harnstoff, verhindern das Zustandekommen jeglicher Färbung,

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 561.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 242.

während Morphin-, Pilocarpin-, Cocaïn-, Strychnin-, Codeïn- und Atropinsalze, Carbolsäure, Chloralhydrat etc. in 1 %iger Lösung keinen verändernden Einfluss auf die Thalleiochinreaction ausüben.

A. Belohoubek[1]) hat schon vor mehreren Jahren bei Gelegenheit einer gerichtlich-chemischen Untersuchung die Beobachtung gemacht, dass Chinin bei Gegenwart von Coffeïn unter gewissen Verhältnissen die Thalleiochinreaction nicht giebt. Dasselbe Nichtauftreten der Thalleiochinreaction wurde neuerdings auch bei Gemengen von Chinin und Antipyrin beobachtet, worauf Belohoubek und Sedlecky die mit diesen Erscheinungen zusammenhängenden näheren Verhältnisse in qualitativer und quantitativer Hinsicht näher studirten. Unter anderem stellte sich heraus, dass die Thalleiochinreaction nicht mehr eintritt, wenn auf 2 Th. Chinin 3 Th. Coffeïn, oder wenn auf 1 Th. Chinin 3 Th. Antipyrin kommen. Es scheint demnach das von Ducommun veröffentlichte Verhältniss von 1 Th. Antipyrin und 20 Th. Chinin nicht richtig zu sein. Auch das Chinidin verhält sich dem Coffeïn und Antipyrin gegenüber ähnlich, wie das Chinin. Die Publication der eingehenden Untersuchung über den Gegenstand wird später erfolgen.

Für *subcutane Injectionen von Chinin* empfiehlt H. Marty[2]), das Hydrochlorid mit Hülfe von Antipyrin zu lösen. 3 g Chinin. muriat., 2 g Antipyrin, 6 cc Wasser in ein Gläschen gebracht und bis zur völligen Lösung in Wasser von 40—50° gestellt, geben 10 cc einer Lösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,30 Chinin enthält. Die Reaction der Flüssigkeit ist schwach alkalisch, sie wird besser vertragen, als eine Lösung des Dichlorhydrates, welche meistens Stunden lang andauernde Schmerzen an der Injectionsstelle verursacht. Letzteres Salz hat ausserdem den Nachtheil, sehr saure Reaction zu besitzen, die Nadeln schnell anzugreifen und zerstörend auf die Blutkörperchen einzuwirken, alle Nachtheile, welche den Vortheil der grossen Löslichkeit mehr als zuviel aufwiegen und welche die Anwendung des Monochlorhydrats in Verbindung mit Antipyrin als beste Chininlösung für hypodermatische Zwecke erscheinen lassen.

*Chininum carbonicum* ist nach einem Bericht der Vereinigten Chininfabriken von Zimmer u. Co. in Frankfurt a. M. ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes, weniger bitter als die gebräuchlichen Chininsalze schmeckendes Präparat von der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2CO_3 + H_2O$. Dasselbe löst sich verhältnissmässig leicht in Wasser, in angesäuertem Wasser und in Säuren unter Aufbrausen[3]).

E. Crouzel[4]) bespricht die *Vortheile der Weinsäure und Citronensäure* gegenüber der Schwefelsäure zur *Lösung des Chininsulfats in Wasser*. Letztere hat neben dem unangenehmen Ge-

1) Pharm. Post 1895, No. 36. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, T. 30, 49. 3) Durch Pharm. Ztg. 1895, 546. 4) L'Union pharm. XXXV, 177.

schmack und der ätzenden Wirkung auf die Schleimhäute den Nachtheil, albuminoide Substanzen in schwer oder gar nicht assimilirbare Producte, wie Glykokoll, Leucin, Tyrosin, Hemiproteïn, umzuwandeln und so der Wirkung des Magen- und Darmsaftes hinderlich zu sein. Alle diese unangenehmen Nebenwirkungen besitzen Weinsäure und Citronensäure nicht. Sehr empfehlenswerth sind letztere Säuren auch zur Herstellung von *Lösungen für subkutane Injektionen,* da sie auf die constituirenden Bestandtheile des Blutes nur eine sehr geringe Wirkung ausüben. Zur Lösung von 0,50 Chininsulfat in 60 cc Wasser genügen 0,3 Citronensäure resp. 0,10 Weinsäure.

Eine *neue Methode der Chininprüfung* hat M. Kubli [1]) veröffentlicht. Nach seinen Erfahrungen entsprechen die in der neueren Zeit, hauptsächlich im Jahre 1887, zu den bereits vorhandenen in Vorschlag gebrachten neuen oder nur verbesserten Prüfungsmethoden ihrem Zweck nur unvollkommen, indem sie eine quantitative Bestimmung der Nebenalkaloïde, ja selbst die Feststellung eines bestimmten Maximalgehaltes derselben in einfacher, keinen Zweifel zulassender Weise nicht gestatten, abgesehen davon, dass die Mehrzahl derselben in der Ausführung sehr zeitraubend ist. In einer kurzen Aufzählung der Chininprüfungsmethoden bespricht Kubli zunächst die Kerner'sche bezw. die modificirte, gegenwärtig officinelle Ammoniakprobe von Kerner und Weller. Nach letzteren erfordert bei dieser Probe chemisch reines Chininsulfat 3,4—3,5 cc Ammoniak, während zusammenkrystallisirte Gemenge des Chininsalzes mit 3 % Cinchonidinsulfat rund 4 cc, mit 7 % rund 6 cc Ammoniak verlangen. Aus diesen Angaben geht hervor, dass wenn das Chininsalz nur 3 % Cinchonidinsulfat enthält, der Titer desselben gegen chemisch reines Chininsulfat um 0,2 cc für jedes Procent dieses Nebenalkaloïdes erhöht wird, während bei einem Gehalt von 7 % Cinchonidinsulfat diese Titerzunahme für je 1 % des letzteren mehr als das doppelte beträgt. Dieser Umstand allein ist genügend, die Unzuverlässigkeit auch der modificirten Ammoniakprobe darzuthun, denn er beweist, dass in zusammenkrystallisirten Gemengen von Chinin- und Cinchonidinsulfat das eigenthümliche Gebundensein des letzteren durch Wasser von 60—65° C. sehr ungleichmässig und sehr unvollständig aufgehoben wird, wenn überhaupt von einer Aufhebung dieses gebundenen Zustandes durch heisses Wasser die Rede sein kann. Für künstliche Gemische von Chinin- und Cinchonidinsulfat, in welchen letzteres also in keinem latenten Zustande sich befindet, ist der Verbrauch an Ammoniak wiederum ein anderer und zwar grösser als für zusammenkrystallisirte Gemenge. — Die Schäfer'sche Oxalatprobe eignet sich zu practischen Zwecken noch weniger als die modificirte Ammoniakprobe, da wir durch dieselbe nur erfahren, ob in dem zu prüfenden Chininsalz 1 bezw. 1,5 % Cinchonidinsulfat überschritten ist oder nicht; auch hat Kubli trotz genauer

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, Nr. 38—47.

Berücksichtigung aller Cautelen mit der Probe nicht immer gleichmässige Resultate erzielen können. — Die Chromatprobe von de Vrij mit ihrer Modification von Schlickum hat keinerlei Vorzüge vor der Oxalatprobe, wohl aber den Nachtheil, dass sie zur Ausführung längere Zeit in Anspruch nimmt und wohl auch weniger empfindlicher ist als die erstere. Alle übrigen in Vorschlag gebrachten Methoden, so die optische Prüfung von Oudemans, die Hesse'sche Aetherprobe, die Methode von Kremel, die Bisulfatprobe und andere, haben sich ebenfalls in der pharmaceutischen Praxis nicht einbürgern können.

Kubli's neue Methode zur Prüfung des Chininsulfates zerfällt in zwei Proben: Die Wasserprobe und die Carbodioxydprobe; jede bildet ein selbstständiges Ganze und lässt eine quantitative Schätzung der Beimengungen zu, zusammen angewendet ergänzen und controlliren sie sich gegenseitig, sie sind in der Ausführung sehr einfach und nehmen, da man mit einer und derselben Chininlösung operirt, auch nicht viel Zeit in Anspruch.

Die Wasserprobe beruht auf der Thatsache, dass die Sulfate der alkaloïdischen Begleiter des Chinins in Wasser durchweg löslicher sind als das Chininsulfat selbst, während die freien Alkaloïdbasen dem Wasser gegenüber ein umgekehrtes Verhalten zeigen. Macht man daher in einem, aus einer bestimmten Menge von käuflichem Chininsulfat gewonnenen wässerigen Auszuge die Alkaloïdbase durch ein Alkali frei, so wird die Menge Wasser, welche zum Wiederauflösen derselben nöthig ist, uns eine Vorstellung von dem Grade der Verunreinigung des zu prüfenden Chininsalzes geben, vorausgesetzt, dass man die Normalmenge an Wasser kennt d. h. diejenige Menge, welche chemisch reines Chinin unter gleichen Bedingungen zur Wiederauflösung braucht. Die Ausführung der Wasserprobe ist wie folgt: 1,793 (rund 1,8 g) von dem zwischen 40—50° C. verwitterten beziehungsweise 2 g von dem alles Krystallwasser (14,45 %) enthaltenden Salze werden in einem tarierten Glaskölbchen mit 60 g destillirtem Wasser übergossen, die Mischung wird unter Umschwenken zum Sieden erhitzt, darin fünf Minuten erhalten und die Lösung auf das Gewicht von 62 g gebracht. Das Kölbchen wird jetzt mit einem Kork verstopft, unter einem kalten Wasserstrahl bei beständigem Umschütteln auf 19—20° C. abgekühlt, in ein Wasserbad von 20° C. gesetzt und hier unter jeweiligem Umschütteln und einmaligem kräftigen Durchschütteln — letztere Manipulation einige Minuten vor dem Ende — eine halbe Stunde stehen gelassen. Von dem mehr als 50 cc betragenden Filtrat, dessen Temperatur 20° C. betragen muss, pipettirt man 5 cc in einen 25—30 cc fassenden Glascylinder von 8 cm Höhe und 2 cm Durchmesser, tröpfelt genau 3 Tropfen einer chemisch reinen Natriumcarbonatlösung 1 + 10 hinzu, bewirkt durch 2—3maliges sanftes Wenden des Glases die Vertheilung der entstandenen Trübung und lässt nun aus der Bürette so lange destillirtes Wasser von 20° C. unter jeweiligem sanften Wenden des Glases hinzufliessen, bis die Opal-

escenz verschwindet. Dieser Versuch ist nur ein annähernder und wird wiederholt, indem man die gefundene Wassermenge auf einmal hinzufliessen lässt und nachsieht, ob die Opalescenz nach 3 maligem, etwa 15 Sekunden dauerndem sanften Wenden des Glases verschwindet; hinterbleibt noch eine kleine Trübung oder verschwindet dieselbe zu schnell, so nimmt man beim dritten Versuche im ersten Fall etwa 0,5 cc mehr, im zweiten Fall ebenso viel weniger Wasser auf einmal, event. beim weiteren Versuche etwa 0,2 cc mehr beziehungsweise weniger und so fort, bis man die richtige Wassermenge gefunden hat, welche, auf einmal zufliessen gelassen, nach dreimaligem sanften Wenden des Glases nebst seinem Inhalte die Opalescenz des letzteren vollständig zum Verschwinden bringt; auf die in der Flüssigkeit etwa noch vorhandenen Partikelchen wird keine Rücksicht genommen. Hat man genau gearbeitet, so darf die Temperatur der Mischung unmittelbar nach Hinzufügung des Wassers gemessen, nicht weniger als 20° und nicht mehr als 21° C. betragen. 5 cc der aus chemisch reinem Chininsulfat bereiteten Lösung erfordern genau 10 cc destillirtes Wasser von 20° C. bis zur Endreaction. Bei der Prüfung des käuflichen Chinins kann man daher 10 cc Wasser auf einmal hinzufliessen lassen und nun, je nach der noch vorhandenen Trübung, tropfenweise oder zuerst zu 0,5 cc und zuletzt tropfenweise bis zum Verschwinden der Opalescenz; weiter verfährt man wie schon oben erwähnt.

Verfasser hat das Verhalten künstlicher Gemische von Normalchinin mit den Nebenalkaloïden (Cinchonidin, Hydrochinin, Cinchonin und Chinidin) zu dieser Wasserprobe geprüft und in einer Zusammenstellung der Einzelversuche ersichtlich gemacht. Darnach beträgt die Titerzunahme des Normalchinins für je 1 % Verunreinigung:

(Siehe Tabelle auf S. 427.)

Das Verhalten der modificirten Ammoniakprobe zu einem Gemenge von Normalchinin und Cinchonidinsulfat hat dazu gedient, die Titerhöhe für das officinelle Chininsulfat festzustellen; wollte man sich für die Wasserprobe derselben Basis bedienen, dann betrüge die dem Deutschen Arzneibuch entsprechende Titerhöhe für das officinelle Chininsulfat 11,2 cc, welche jedoch entschieden zu gering bemessen ist, weil das Handelschinin ohne Ausnahme, bei procentisch gleicher Verunreinigung, einen bedeutend höheren Titer zeigt als jenes künstliche Gemenge von Normalchinin und Cinchonidinsulfat und zwar auf Grund der Thatsache, dass das Handelschinin ausser Cinchonidin immer mehr oder weniger von den anderen Nebenalkaloïden enthält, von denen die rechtsdrehenden Begleiter (Chinidin und Cinchonin) schon in Spuren beigemengt den Titer des Chinins sehr beeinflussen. Mit mehr als 40 % participiren die rechtsdrehenden Begleiter an der Verunreinigung im heutigen Handelschinin nicht; man kann also mit Sicherheit annehmen, dass das Maximum, um welches der

| Gefundener Werth | Berechneter Werth | Für jedes Procent | Verunreinigung |
|---|---|---|---|
| 0,40 cc | — | „ | Cinchonidinsulfat |
| 0,60 „ | — | „ | Hydrochininsulfat |
| 2,60 „ | — | „ | Chinidinsulfat |
| 0,70 „ | — | „ | Cinchoninsulfat |
| 0,40 „ | 0,406 cc | „ | eines Gemenges aus 3 % Hydrochininsulfat enthaltendem Cinchonidinsulfat, |
| 0,50 „ | 0,46 cc | „ | eines Gemenges aus 30 % Hydrochininsulfat enthaltendem Cinchonidinsulfat |
| 1,50 „ | 1,50 „ | „ | eines Gemenges gleicher Theile Chinidin- und Cinchonidinsulfat, |
| 0,60 „ | 0,55 „ | „ | eines Gemenges gleicher Theile Cinchonin- und Cinchonidinsulfat, |
| 1,70 „ | 1,65 „ | „ | eines Gemenges gleicher Theile Chinidin- und Cinchoninsulfat |
| 1,35—1,40 cc | 1,33 „ | „ | eines Gemenges aus 1 Theil Chinidin- und 2 Theilen Cinchoninsulfat, |
| 0,60 cc | 0,49 „ | „ | eines Gemenges aus 10 % Cinchonin- und 30 % Hydrochininsulfat enthaltendem Cinchonidinsulfat, |
| 0,80 „ | 0,68 „ | „ | eines Gemenges aus 10 % Chinidin- und 30 % Hydrochininsulfat enthaltendem Cinchonidinsulfat, |
| 0,75 „ | 0,52 „ | „ | eines Gemenges aus je 2,5 % Chinidin- und Cinchoninsulfat und 30 % Hydrochininsulfat enthaltendem Cinchonidinsulfat, |
| 0,80—0,85 cc | 0,58 „ | „ | eines Gemenges aus je 5 % Chinidin- und Cinchoninsulfat und 30 % Hydrochininsulfat enthaltendem Cinchonidinsulfat, |
| 0,85 cc | 0,71 „ | „ | eines Gemenges aus je 10 % Chinidin- und Cinchonidinsulfat und 30 % Hydrochininsulfat enthaltendem Cinchonidinsulfat, |
| 1,00 „ | 0,96 „ | „ | eines Gemenges aus je 20 % Chinidin- und Cinchoninsulfat und je 30 % Hydrochinin- und Cinchonidinsulfat. |

Titer des käuflichen Chininsulfats, im Vergleich zum Normalchinin, pro Procent Verunreinigung erhöht wird, 1 cc beträgt, während das Minimum 0,7 cc (entsprechend 5 % Gesammtgehalt an rechtsdrehenden Begleitern) beträgt. Verf. schlägt vor, die Titerhöhe für das officinelle Chininsulfat auf 12 cc festzusetzen, entsprechend 2 % Verunreinigung. —

Die Carbodioxydprobe soll direct den Procentgehalt der Verunreinigung im Chininsulfat des Handels, ganz abgesehen von der qualitativen Zusammensetzung der Verunreinigung, angeben und beruht auf folgender interessanten Entdeckung: Wenn man aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten neutralen Chininsulfatlösung das Chinin durch Natriumcarbonat fällt, so löst

sich das ausgeschiedene Chinin sehr leicht in einer Natriumbicarbonatlösung auf; leitet man nun in eine solche Lösung Kohlensäure ein, so scheidet sich das Chinin in prachtvollen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Dieselben stellen das neutrale Chinincarbonat dar, brausen durch Säuren stark auf, lösen sich in Alkohol leicht, in Wasser nur in sehr geringer Menge und zeigen eine schwach alkalische Reaction; die weingeistige mit Wasser verdünnte Lösung fällt eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia. Die Gegenwart von Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin, einzeln oder gemengt, vermindert, verzögert oder, wenn die Menge des Nebenalkaloïds eine gewisse Grenze übersteigt, verhindert auch ganz die Ausscheidung solcher Krystalle, während das Hydrochinin, wenn es allein im Chininsulfat vorkommt, einen derartigen Einfluss kaum ausübt. Zur Anstellung der Carbodioxydprobe bereitet man zunächst eine Auflösung von chemisch reinem Natriumbicarbonat im Verhältniss 6:100. Durch sanftes Wenden, keineswegs Umschütteln des Kölbchens und bei 10° C. nicht übersteigender Temperatur, pipettirt man nunmehr 5 cc der Chininsulfatlösung, deren Bereitung oben angegeben ist, in einen der gleichfalls schon erwähnten Glascylinder, fällt das Chinin durch 3 Tropfen Natriumcarbonatlösung (1 + 10), fügt 5 cc der während der Dauer des Versuches unter 10° C. zu haltenden Natriumbicarbonatlösung hinzu, setzt den Cylinder mit der klaren, 15° C. zeigenden Lösung in ein Wasserbad von ebenderselben Temperatur, und beginnt alsdann mit dem Einleiten von gewaschener und durch Chlorcalcium getrockneter Kohlensäure, nachdem zuvor die atmosphärische Luft aus dem Apparat (Kipp) vollständig durch halbstündiges Durchstreichen der Kohlensäure durch denselben entfernt worden ist. Der Kohlensäurestrom muss durchaus regelmässig sein und etwa 80—100 Blasen in der Minute geben. Während des halbstündigen Einleitens von Kohlensäure in die Chininlösung muss man beobachten, wann die ersten unzweifelhaften Spuren einer Ausscheidung in der Chininlösung erfolgen, welche Form die Flocken allmählich annehmen, ob dieselben anscheinend amorph bleiben (chemisch reines, auch 0,5 % Verunreinigung enthaltendes Chininsulfat) oder theilweise oder ganz eine körnige bezw. grützartige Beschaffenheit annehmen (1 und mehr Procent Verunreinigung), ob die Körnchen während des Spieles in der Flüssigkeit bei durchfallendem Licht einen Glanz annehmen (3 und 4 % Verunreinigung), in welchem Maasse sich der Niederschlag vermehrt, ob die Lösung infolge der vermehrten Ausscheidung eine flüssig breiartige Gestalt annimmt (chemisch rein und bis 2 % Verunreinigung) oder nicht, oder ob im Verlauf von 30 Minuten gar keine Ausscheidung erfolgt (10 und mehr Procent Verunreinigung). Zur Bestimmung des Volums des erzielten Niederschlages wird der Inhalt des Cylinders in einen graduirten Mischcylinder von 10 cc Inhalt, getheilt in $^1/_{10}$ oder mindestens $^1/_5$ cc, sorgfältig gespült und hier bei gewöhnlicher Temperatur vollständig absetzen gelassen, während welcher Zeit bei den mehr als 1 % Verunreini-

gung enthaltenden Chininlösungen gewöhnlich sich noch ein weiterer Niederschlag bildet. Zum Absetzen des Niederschlages sind 1—2 Stunden erforderlich, wobei die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar wird. (Sollte wider Erwarten der Niederschlag sich nach oben hinaufziehen und, mehr oder weniger zusammenballend, auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich schwimmend erhalten, so überlässt man das Ausgeschiedene der Ruhe bis zum anderen Tage, vertheilt es darauf in der Flüssigkeit durch 1—2 maliges sanftes Wenden des Cylinders und überlässt es nun abermals der Ruhe, worauf in sehr kurzer Zeit sich der Niederschlag abgesetzt hat.) Der Niederschlag wird nunmehr dadurch auf das geringste Volum gebracht, dass man den Cylinder solange auf einen nicht harten Gegenstand aufstösst, bis der Niederschlag eine gleichmässig undurchsichtige, der Innenwand und dem Boden des Cylinders vollkommen anliegende weisse Säule bildet und ein weiteres 5 Minuten dauerndes Aufstossen keine Volumverminderung hervorbringt. (Geht das Absetzen des Niederschlages bei dieser Manipulation nicht glatt vor sich, so hat man denselben mit einem dünnen Glasstäbchen aufzuwirbeln, denselben damit nach einer Richtung etwa 1 Minute lang schnell zu drehen, alsdann absetzen zu lassen, und nunmehr bis zu dem oben erwähnten Moment vorsichtig aufzustossen.) Das Volum des Niederschlages wird abgelesen und der Versuch durch 1—2 Controllversuche vervollständigt.

Das Verhalten der verschiedensten künstlichen Chiningemische gegenüber der Carbodioxydprobe hat Verf. in umfangreichen Tabellen zusammengestellt; die den Procentgehalten an Verunreinigung im Chininsulfat entsprechenden gewöhnlichen (normalen) Chinincarbonatmengen sind danach:

| | | Während des Einleitens von $CO_2$ betrachtet: |
|---|---|---|
| Chemisch reines Chininsulfat, Chinincarbonat | 1,4—1,5 cc | anscheinend amorph, nicht körnig |
| 1. 1 % Verunreinigung enthaltendes Chininsulfat giebt | 1,8—2,0 cc | theilweise gekörnt |
| 2. 2 „ „ „ | 1,4—1,6 „ | gekörnt { bei durchfallendem Licht glänzend |
| 3. 3 „ „ „ | 1,0—1,2 „ | gekörnt { bei durchfallendem Licht glänzend |
| 4. 4 „ „ „ | 0,8 „ | gekörnt, meist nicht glänzend. |
| 5. 5 „ „ „ | 0,5—0,6 „ | gekörnt, meist nicht glänzend. |

Sind 6—10 % Verunreinigung im Chininsulfat vorhanden, so erfolgen während des halbstündigen Einleitens von Kohlensäure nur mehr oder weniger Spuren einer Ausscheidung; die ersten Spuren treten gewöhnlich auf: für eine Lösung aus 6 % Verunreinigung enthaltendem Chininsulfat nach 14, 7 % nach 15—16, 8 % nach 16, 9 % nach 17—18, 10 % nach 18—20 Minuten; bei mehr als 10 % entsteht gar kein Niederschlag.

Kubli hat beide Methoden an den verschiedenen Chinin-Handelssorten erprobt, hierüber eingehend berichtet und zum Schluss der Abhandlung die Frage, wie das Chininsulfat als Medicinal-Präparat unter Zugrundelegung seiner Prüfungsmethode beschaffen sein muss, wie folgt beantwortet:

1. Chemisch reines Chininsulfat ist ein solches Präparat, dessen Titer 10 cc und dessen Volumen an Chinincarbonat 1,4 bis 1,5 cc beträgt; letzteres darf keine körnige Beschaffenheit zeigen.

2. Das 1 % Verunreinigung enthaltende Chininsulfat sei ein solches Präparat, dessen Titer nicht mehr als 11 cc beträgt und dessen Chinincarbonat nur zum Theil oder garnicht gekörnt ist. Das Volumen an Chinincarbonat beträgt gewöhnlich 1,8—2 cc.

3. Das 2 % Verunreinigung enthaltende Chininsulfat zeige einen Titer von nicht mehr als 12 cc; das Volumen an Chinincarbonat betrage nicht weniger als 1,4 cc; letzteres ist von körniger Beschaffenheit. Ein solches Präparat entspricht dem Chininsulfat des Deutschen Arzneibuches.

4. Die Titer der 3, 4 und 5 % Verunreinigung enthaltenden Chininsulfate dürfen nicht mehr als 13 bezw. 14 bezw. 15 cc betragen; die Volumina an Chinincarbonat betragen nicht weniger als 1 bezw. 0,8 bezw. 0,5 cc. Das Chinincarbonat ist von körniger Beschaffenheit.

Zur *Reinigung von Chininum tannicum* von etwa beigemischtem Eisen empfiehlt Süss[1]) die Regenerirung des Chinins als Base nach Angabe des D. A.-B. Man erhält auf solche Weise das Chinin völlig eisenfrei und kann daraus beliebig Sulfat oder Hydrochlorid herstellen. Die mit Aether geschüttelte eisenhaltige Chinintannatlösung wird in ein Kölbchen filtrirt. Die ätherische Schicht scheidet sich sehr schnell von der wässrigen und hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers reines Chinin.

Nach Mittheilungen von Dujardin-Beaumetz über den *Werth der verschiedenen Chininsalze* verdient das salzsaure Salz die meïste Empfehlung, da es am löslichsten und reicher an Chinin ist als die anderen Salze. Von mancher Seite wird dem bromwasserstoffsauren Chinin der Vorzug gegeben, weil dieses Salz besser wirke und sich besser zu längerem Gebrauche eigne, als die anderen Salze. Als empfehlenswerthe Form zur Verabreichung der Chininsalze, in welcher der bittere Geschmack derselben verdeckt ist und welche eine längere Aufbewahrung (z. B. für Expeditionen) gestattet, sind die von Caspari hergestellten Chininpralinés, welche 0,1 g Chinin enthalten, zu bezeichnen[2]).

Zur *Verdeckung des bitteren Geschmacks der Chininsalze,* namentlich für Kinder, denen man keine Pillen oder Capseln geben kann, empfiehlt Grès[3]), 1 Theil des Chininsalzes (gleichviel ob Sulfat, Brom- oder Chlorhydrat) mit 4 Theilen glycyrrhizinsaurem Ammonium zu mischen. — Chinin giebt man nach Lemanski[4]) am besten in schwarzem, schwach alkoholhaltigem Kaffee. Versuche haben gezeigt, dass sich das Medicament schon nach 20 Minuten im Harn wiederfindet. Bei Anwendung in Suppositorienform (0,1 bis 1 g Chinin auf 5 g Cacaobutter) kann man

1) Pharm. Ztg. 1895, 557. 2) Therap. Monatsh. durch Pharm. Centralh. 1895, 245. 3) Petit Monit. de la pharm. 4) Monit. de la Pharm. 1895, 1777; s. auch Pharm. Ztg. 1895, 275.

schon nach 15 Minuten im Harn die für Chinin charakteristische Reaction bekommen.

Eine *geschmacklose Chinin-Verbindung* stellt Wendt[1]) nach folgendem patentirten Verfahren her: 3 Theile Chinin (freie Base) werden bei 125° getrocknet und dann mit 4 Theilen Isovalerylchlorid auf dem Wasserbade bis zur völligen Umsetzung erwärmt. Das Reactionsgemisch wird mittels heissem, mit Salzsäure versetztem Wasser aufgenommen und die Lösung mit Ammoniak in der Kälte übersättigt, der abgeschiedene Chininester mit Benzol ausgeschüttelt, vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Das Isovaleryl-Chinin ist ein amorpher hygroskopischer Körper, welcher die Thalleiochin-Reaction giebt, leicht löslich in überschüssigen Säuren, Alkohol, Aether, Benzol. Die neutralen Salze des Isovaleryl-Chinins sind schwer löslich in Wasser, die sauren Salze sind leicht löslich, die Lösungen der letzteren fluoresciren. Beim Erhitzen mit Alkalien wird der Körper verseift. Giesst man in eine ätherische Lösung von Isovaleryl-Chinin die Lösung einer äquivalenten Menge Salicylsäure, so fällt nach kurzer Zeit salicylsaures Isovaleryl-Chinin. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in regelmässigen Blättchen, bei langsamer freiwilliger Verdunstung in grossen, wohl ausgebildeten Tafeln. Die Verbindung ist wasserfrei und luftbeständig, sehr schwer löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol; der Schmelzpunct liegt bei 202°. Die Verbindung ist geschmacklos; für ihre arzneiliche Verwendung wird noch der Gehalt an dem herz- und magenstärkenden Baldriansäureradical als Vorzug hervorgehoben.

C. Binz[2]) empfahl die *Anwendung des Chinins gegen Hitzschlag* in Form des leicht löslichen *Chininum bihydrochloricum*.

A. Wunsch[3]) stellte *Benzoylchinin*, welches bisher als harzige unkrystallisirbare Masse bekannt war, in schön krystallisirten farblosen Prismen her. 100 g Benzoylchlorid werden auf dem Wasserbade erwärmt und 60 g reines, trockenes, fein gepulvertes Chinin nach und nach hinzugefügt. Aus dem wenig gefärbten Gemisch, welches der Hauptsache nach aus dem Monochlorhydrate des Benzoylchinins besteht, wird die Base durch Ammoniak abgeschieden, mit Aether aufgenommen und zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, selbst in kochendem, Alkohol, Benzin, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und wasserhaltiger Aether lösen sie sich reichlich. Sie sind wasserfrei und schmelzen bei 139° ohne Zersetzung. Benzoylchinin giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die gleiche Reaction wie Chinin, die verdünnten wässrigen Lösungen seiner Salze fluoresciren. Es bildet zwei Reihen von Salzen, sehr beständige basische und neutrale, welche theilweise durch Wasser zersetzt werden. Verf. giebt die Darstellungsweise und Eigenschaften verschiedener Salze an.

1) D. R.-P. No. 83530. 2) Deutsch. Militärärztl. Zeitschr. 1895, 4; Apoth.-Ztg. 1895, 749. 3) Compt. rend. T. 119, 407.

Die *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cincholin und Hydrochinin* studierte G. Pum[1]). Die Behandlung dieser natürlich vorkommenden Hydrobasen, welche um 2 Wasserstoffatome reicher sind als Cinchonin und Hydrochinin, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure ergab, dass denselben die Fähigkeit abgeht, Jodwasserstoffsäure zu addiren. Es haben somit die natürlichen Hydrobasen den Charakter von gesättigten, die gewöhnlichen Chinaalkaloïde den von ungesättigten Verbindungen.

Ed. v. Lippmann und F. Fleissner[2]) haben durch Reduction des Chinins mit Natrium in alkoholischer Lösung eine amorphe Hydrobase erhalten, welche sie als *Tetrahydrochinin* auffassen. Die Base riecht chinolinähnlich, giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaction und in schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid eine sehr charakteristische grüne Färbung. Die Salze der Base sind wenig beständig.

*Hydrierungsversuche mit Cinchonin* hat Fr. Konck von Norwall[3]) angestellt.

*Cocaïn.* Nach einem Patent von Henriques[4]) werden die Cocablätter entweder mit einer Zinksalzlösung extrahirt und der Auszug mit einem Rhodansalz gefällt, oder man zieht mit Rhodansalzlösung aus und fällt mit einem Zinksalz. In beiden Fällen erzielt man Doppelrhodanide des Cocaïns und Zinks, die in Rhodanzinklaugen unlöslich sind. (Falls dieses Verfahren sich in der Technik bewähren sollte, so wären die Cocaïnsalze auf einen etwaigen Zinkgehalt in bekannter Weise zu untersuchen. A. Schneider.)

In einer englischen Fachzeitschrift[5]) wird die Aufstellung einer Formel für eine haltbare *Cocaïnlösung für hypodermatische Zwecke* in der neuen Pharmakopöe gefordert und dabei auf die schwankende Verordnungsweise bei Cocaïnlösungen hingewiesen. Vor fünf Jahren sei man nicht selten 10 %igen Lösungen zu diesem Zwecke begegnet, während man später zu nur 5 %igen Lösungen überging. Gegenwärtig jedoch werden höchstens 2 %ige Lösungen angewendet, in Deutschland und Frankreich nur 1 %ige, und Schleich empfiehlt bekanntlich nur 0,2 %ige, wobei jedoch zu beachten ist, dass nach dem Schleich'schen Princip das Wasser anästhesirend wirkt und die beigegebene geringe Menge Cocaïn die Wasserinjection nur schmerzlos machen soll.

Zur *Darstellung des Cocaïn-Alauns* verfuhr N. A. Orlow[6]) auf folgende Weise: Das Gemisch der Lösungen von reinem Cocaïnsulfat und reinem Aluminiumsulfat wurde soweit eingedampft, dass die Lösung beim Erkalten noch nicht sofort Krystalle ausschied. Dieses Gemisch wurde der Ruhe überlassen und nach drei Tagen ein Kryställchen von Kalialaun hinzugefügt, welcher sehr bald die Abscheidung prachtvoller octaëdrischer Krystalle

1) Monatsh. f. Chem. 1895, 68. 2) ebenda 630. 3) ebenda 321; Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 1637. 4) Pharm. Centralh. 1895, 92. 5) Pharm. Journ. and Transact 1895, 804. 6) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 577.

bewirkte. Verfasser glaubt vorläufig zwar nicht, dass diese Alaunverbindung zur Trennung des Alkaloïds von seinen Mitalkaloïden benutzt werden könnte, macht aber darauf aufmerksam, dass das Cocaïn-Alaun eventuell ein Mittel darstellt, in welchem zwei Remedia für die Schleimhäute, Cocaïn und Alaun, vereinigt sind.

*Cocapyrin* nennt Avellis eine Mischung von 2 g Antipyrin und 0,02 g Cocaïn. hydrochloric., welche gegen Halsschmerzen empfohlen wird. Man giebt das Mittel in Form von Pastillen, von welchen jede 20 cg Antipyrin und 2 mg Cocaïn enthält. 3—4 solcher Pastillen lässt man auf der Zunge im Munde zergehen. Bei Pharyngitis und Amygdalitis wirkt das Mittel gut. Die analgesirende Wirkung der Componenten ist darin gesteigert [1]).

E. Fischer und L. Ach [2]) ist es gelungen, eine Methode zur *Synthese des Coffeïns* auszuarbeiten, welche, wenn sie vorläufig auch nur theoretisches Interesse bietet, hier kurz erwähnt sein mag. Die Darstellung des Coffeïns geschieht in folgenden Abschnitten: 1. Dimethylharnstoff und Malonsäure vereinigen sich zu Dimethylmalonylharnstoff; 2. aus letzterem werden erhalten ein Nitrosokörper, dann Dimethyluramid und schliesslich Dimethylpseudoharnsäure; 3. diese geht unter Verlust von Wasser in Dimethylharnsäure über und letztere wird 4. erst in Theophylin und dann in Coffeïn übergeführt.

Der *Schmelzpunct* und *Verflüchtigungspunct des Coffeïns,* die beide bisher noch nicht genau feststanden, liegen nach Gaucher [3]) bei 228—229°, resp. bei 177—178°. Zum *mikrochemischen Nachweis des Coffeïns* erwiesen sich am geeignetsten das Chlorhydromolybdat des Ammoniaks (eine gesättigte Lösung von Ammoniummolybdat und Chlorammonium), welches mit Coffeïn einen amorphen, weissen Niederschlag giebt, der sich in der Wärme löst und beim Trocknen durch Reduction der Molybdänsäure blau färbt. Ferner Ammoniumvanadat (1 : 40 in Wasser gelöst), welches mit Coffeïn in salzsaurer Lösung eine kaum sichtbare Trübung giebt und beim Verdunsten einen schön rothen Rückstand hinterlässt. Zum *Nachweis der Kaffeegerbsäure* eignen sich Eisenchlorid, welches eine Grünfärbung, und Ammoniumchlorhydromolybdat, welches eine gelbbraune, auf Zusatz von Salzsäure verschwindende, Färbung giebt. Die Untersuchung ergab, dass sich Kaffeegerbsäure in allen Theilen der Pflanze vorfindet, während sich Coffeïn nicht im Fruchtperikarp, in der Wurzel und in den Stengeln von im Gewächshause gezogenen Pflanzen nachweisen liess. In den Blättern ist es im Mesophyll, in den Samen im Embryo und Eiweiss enthalten. Junge Pflänzchen ohne Chlorophyll enthalten überhaupt kein Coffeïn.

*Derivate des Coffeïns* erhielt L. Cramer [4]) durch Einwirkung

---

1) durch Pharm. Ztg. 1895, 669. 2) Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1895, 261; Apoth. Ztg. 1895, 406. 3) Rép. de Pharm. 1895, 341.
4) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 3089.

von Methylamin, Aethylamin, Hydrazin, Anilin u. s. w. auf Chlorcoffeïn.

*Theobrominum puriss.* wird von G. Sée an Stelle von Diuretin (Theobrominnatrium — Natrium salicylicum) empfohlen, besonders in den Fällen, wo letzteres toxische Wirkungen auf das Herz und das Centralnervensystem auszuüben vermag. Er hält das reine Theobromin für den hauptsächlich wirksamen Bestandtheil des Diuretins und empfiehlt das Salz als sicheres und ungefährliches Diureticum in täglichen Dosen von vier Mal 0,5 g, welche nach und nach etwas erhöht werden können [1]).

*Diuretin* wird nach Bollet. chim. farm. nach folgender Vorschrift dargestellt: In eine heisse Lösung von 40 g Natr. carbonic. in 250 g destillirten Wassers giebt man 180 g Theobromin und fügt nach der vollständigen Lösung 160 g Natr. salicylic. hinzu. Schliesslich wird das Ganze zur Trockne eingedampft.

G. Nothnagel [2]) hat im E. Schmidt'schen Laboratorium die verschiedenen *Muscarine* bearbeitet. Darnach stimmen Cholin-Muscarin und Pilz-Muscarin in ihrer Zusammensetzung, sowie in den sonstigen Eigenschaften soweit mit einander überein, dass man versucht sein könnte, beide für identisch zu halten. Die physiologische Wirkung beider Substanzen ist zwar ähnlich, aber nicht gleich. Möglicher Weise wird diese Verschiedenheit durch stereochemische Unterschiede beider Basen bedingt. Die Berlinerblau'sche Base hat nach Versuchen von H. Meyer keinen Einfluss auf das Froschherz, mithin kann also von einer Identität mit dem Cholin- und Pilz-Muscarin nicht die Rede sein. Ebenso wenig ist diese Base mit dem sogen. Isomuscarin $(CH_3)_3.N.OH.CH.OH.CH_2OH$ identisch, so dass also unter Berücksichtigung der in diesen Arbeiten niedergelegten Thatsachen nur die Möglichkeit bezw. Wahrscheinlichkeit übrig bleibt, dass die von Fischer [3]) dargestellte Base mit der von Berlinerblau beschriebenen identisch ist.

Ueber *Cholin und verwandte Verbindungen, mit besonderer Berücksichtigung des Muscarins;* von G. Nothnagel (s. vorstehendes Referat); mitgetheilt von E. Schmidt [4]).

Eine *neue Reaction des Colchicins* hat Barillot [5]) angegeben. Das zu prüfende Alkaloïd wird im freien Zustande mit Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben und die Mischung in einer kleinen Röhre eine Stunde lang auf 120° erhitzt. Liegt Colchicin vor, so ist die Lösung nach dem Erhitzen tiefbraun mit rothem Stich; Wasserzusatz verändert die Farbe nicht; setzt man zur wässerigen Lösung Alkali, so färbt sie sich roth; säuert man mit Essigsäure schwach an, so fallen blassgelbe Flocken aus. Schüttelt man die gelbe Substanz mit Chloroform aus, lässt die Chloroformlösung verdunsten und behandelt den

1) durch Pharm. Ztg. 1895, 594. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 801; Apoth. Ztg. 1893, 167. 3) ebenda 92 u. 469. 4) Arch. d. Pharm. 1894, 261. 5) Ber. d. d. chem Ges. 1894, Ref. 763.

Rückstand mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) so zeigt eine himbeerrothe Färbung die Gegenwart von Colchicin an. Bestreut man den Rückstand der Chloroformlösung auf dem Uhrglase mit Salpeter und setzt dann Schwefelsäure zu, so tritt eine violettrothe Färbung auf.

In einem *Coniin des Handels* hat R. Wolffenstein[1]) neben dem gewöhnlichen Rechtsconiin noch ein Methylconiin aufgefunden, welches identisch mit dem früher synthetisch dargestellten n-Methylconiin (spec. Drehung + 81,33°) ist. In einem anderen Coniin fand derselbe Verfasser durch Behandlung der Chlorhydrate mit Aceton neben dem als Chlorhydrat schwerlöslichen Rechtsconiin, eine unter denselben Verhältnissen leichter lösliche Base, welche zwei Wasserstoffatome weniger enthält und in die Gruppe der Coniceïne, $C_8H_{15}N$, gehört. Das erhaltene Coniceïn ist optisch inactiv, nicht spaltbar und besitzt ein höheres specifisches Gewicht als das Coniin; der Siedepunct liegt bei 171 bis 172°, also 4° höher als derjenige des Coniins. Die genaue Vergleichung ergab, dass das von A. W. von Hofmann sowie von Lellmann hergestellte $\gamma$-Coniceïn vorliegt. Dasselbe ist 17,5 mal giftiger als Coniin; die wechselnden Mengen $\gamma$-Coniceïn, welche dem Coniin des Handels beigemengt sind, bedingen eine verschiedene pharmakologische Wirkung des letzteren. Das von Wolffenstein untersuchte käufliche Coniin besteht aus 28 % Coniin und 72 % $\gamma$-Coniceïn; es war 12,3 mal giftiger als reines Coniin. Es ist daher empfehlenswerth, bei der Beurtheilung des käuflichen Coniins das optische Drehungsvermögen (bei reinem Coniin + 13,5°) zu berücksichtigen, um Unsicherheiten und Gefahren bei der Darreichung von Coniin zu vermeiden.

R. Wolffenstein[2]) studierte die *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Coniin.* Aus Coniin $C_8H_{17}N$ entsteht $\alpha$-Propyl-$\delta$-amidovaleraldehyd $C_8H_{17}NO$. Dieser Amidoaldehyd ist ein sirupförmiges, klares Liquidum von eigentümlichem aminartigem und zugleich erfrischendem Geruch. Mit Kalium und Chloroform erhitzt giebt der Amidoaldehyd die charakteristische Isonitrilreaction, was die Anwesenheit einer Amidogruppe beweist. In physiologischer Hinsicht ist er weniger giftig, als das Coniin. Durch Zink und Salzsäure wird er quantitativ in Coniin zurückverwandelt. Das salzsaure Salz $C_8H_{17}NOHCl$ erstarrt im Exsiccator glasartig amorph, an der Luft zerfliesst es. Versetzt man dasselbe mit der molekularen Menge Natriumbisulfit in Lösung, so tritt eine ölige Abscheidung ein, die sich nach mehreren Stunden in weisse Nadeln verwandelt von Coniinsulfosäure $C_8H_{17}NSO_3$. Die Coniinsulfosäure reagirt sauer, treibt Kohlensäure aus; Schmelzpunct 135°.

Ueber *Corydalin* theilen J. Dobbie und Alex. Lauder[3]) ferner Nachstehendes mit: Unterwirft man das Corydalin der

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 302. 2) ebenda 1459.
3) The Chemic. News 1894, 70, 288.

Einwirkung nascirenden Chlors, so bildet jenes ein in flachen, prismatischen Krystallen krystallisirendes Monochlorderivat $C_{22}H_{28}ClNO_4$. Die spec. Drehung beträgt + 311°. Aus der durch Oxydation mit Kaliumpermanganat enthaltenen Mutterlauge von Corydalinsäure erhielten die Verfasser einige neue Oxydationsproducte u. A. Hemipinsäure, die mit der aus Narcotin identisch ist. Die Autoren schliessen aus den erhaltenen Resultaten, dass die Corydalinsäure $C_{11}H_5N(OCH_3)_4(COOH)_4$ sowohl einen Benzol-, als einen Pyridinring enthält und dass bei der Einwirkung von HJ der Benzolring als Pyrocatechusäure abgespalten wird, während der stickstoffhaltige Ring sich in Ammoniak und stickstofffreie Säure theilt. Die Anwesenheit von Hemipinsäure unter den Oxydationsproducten des Corydalins muss durch die Oxydation des Benzolringes der Corydalinsäure erklärt werden. Die Analyse der neutralen Verbindung zeigt, dass zwei der Methoxylgruppen der Corydalinsäure an den Pyridinring gebunden sind. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass Corydalin ein Alkaloïd von demselben Typus wie Papaverin, Narkotin und Hydrastin ist, enthaltend einen Isochinolin- und einen Benzolring, aber immerhin von einfacherer Constitution als die genannten Pflanzenstoffe und zwar insofern, als die beiden Kerne direct verbunden zu sein scheinen und des verbindenden Kohlenstoffatomes ermangeln.

Weitere Beiträge zur *Kenntniss der Corydalis-Alkaloïde* liefern J. Dobbie und A. Lauder[1]). Corybulbin wurde aus käuflichem Corydalin (aus Corydalis cava) von Schuchardt-Görlitz dargestellt. Letzteres wird in Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Soda versetzt, wobei nur das Corydalin abgeschieden wird. In das Filtrat wird $CO_2$ bis zur Sättigung geleitet und dadurch das Corybulbin abgeschieden. Durch Ueberführung in das Chlorhydrat, wiederholtes Umkrystallisiren und Zerlegen des reinen Salzes durch Ammoniak wird das Corybulbin rein erhalten. Es ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Auch durch Alkalilaugen wird es leicht gelöst. Schmelzp. 238—240°. Die alkoholische Alkaloïdlösung reducirt in der Wärme Silbernitratlösung. Das Corybulbin hat die Formel $C_{21}H_{25}NO_4$. Das Chlorhydrat krystallisirt in Büscheln prismatischer Nadeln. Chlorcorydalin $C_{22}H_{28}ClNO_4$ erhielten die Verfasser durch Einwirkung von nascirendem Chlor auf Corydalin. Es krystallisirt in flachen Prismen.

*Curarinum purissimum*, frei von Curin nach Böhm ($C_{18}H_{35}N$ nach Sachs) ist ein gelbes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. Das Curarin Böhm ist der wirksame Bestandtheil des Curares, das in Folge seines wechselnden Gehalts an wirksamer Substanz keine ausgedehntere Verwendung finden konnte. Hoche glaubt auf Grund seiner Beobachtungen, dass das Curarin bei genauerer Kenntniss der Dosirung und An-

1) Chemiker-Ztg. 1894, 1954.

wendungsweise ein werthvolles Mittel zur Behandlung verschiedener mit Convulsionen einhergehender Leiden sein wird. Zur subcutanen Darreichung empfiehlt sich eine Lösung desselben in 400 Th. eines Gemisches gleicher Theile Wasser und Glycerin[1]).

*Baptitoxin und Cytisin.* Neuere Untersuchungen von P. C. Plugge[2]) haben ergeben, dass das von v. Schröder in der Wurzel von Baptisia tinctoria R. Br. aufgefundene giftige Alkaloïd *Baptitoxin mit Cytisin identisch ist.* Sophorin, Cytisin, Ulexin und Baptitoxin sind also physiologisch und chemisch völlig identisch, mithin 4 verschiedene Bezeichnungen für einen und denselben Körper.

Ueber *Cytisinreactionen* siehe Toxikologische Chemie.

Ueber einen *Zusammenhang zwischen Pilocarpin und Cytisin* berichtet J. van de Moer[3]). Betrachtet man die Formel dieser beiden Alkaloïde: Pilocarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2$ und Cytisin $C_{11}H_{14}N_2O_2$, so sieht man, dass der Unterschied nur durch $H_2O$ bedingt wird. Bei der van de Moer'schen Reaction auf Cytisin wird bekanntlich von van de Moer angenommen, dass hier mittels $H_2O_2$ ein Oxydationsproduct $C_{11}H_{14}N_2O_3$ entsteht, welches mit Ferrichlorid die bekannte blaue Verbindung giebt. Verfasser hat jetzt versucht, auch aus Pilocarpin diese Verbindung zu erhalten, und oxydirte dasselbe mit $H_2O_2$. Der Lösung des salzsauren Pilocarpins wurde etwas $Fe_2Cl_6$ zugesetzt, es entstand keine rothe Farbe, wie das bei Cytisin der Fall ist, als aber nachher mittelst $H_2O_2$ mit geringer Erwärmung oxydirt wurde, erschien eine blaue Farbe, welche aber bald verschwindet und mit $H_2O_2$ wieder zurückkehrt. Wahrscheinlich war also durch Oxydation aus Pilocarpin ein Product $C_{11}H_{14}N_2O_3$ entstanden, welches identisch sein würde mit dem aus Cytisin erhaltenen Product.

P. C. Plugge[4]) hat das von Nagai aus der Wurzel von Sophora angustifolia isolirte *Matrin* näher untersucht; dasselbe hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O$ und ist nicht identisch mit dem in anderen Sophoraarten vorkommenden Cytisin, dem es auch in der physiologischen Wirkung nicht gleicht.

Van de Moer[5]) hat aus dem Pilocarpin. hydrochloric. sowohl das Cytisin, als auch das Oxycytisin dargestellt; das erstere, indem eine Lösung von Pilocarpinhydrochlorid in Chlorwasser dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wurde, das letztere durch Oxydation des salzsauren Pilocarpins mittels 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung in der Kälte. Das gebildete Oxycytisin giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, welche unter dem Einfluss von Ammoniakdämpfen in Roth übergeht (v. d. Moer'sche Cytisinreaction). Hiernach scheint das Pilocarpin ein Dihydroxycytisin oder Hydrohydroxycytisin zu sein. Verf. hat die Absicht, das theure Pilocarpin aus dem billigen Cytisin darzustellen.

---

1) Ber von E. Merck, 1895, Jan. 2) Archiv der Pharm. 1895, 294.
3) Pharmac. Weekblad 1895, 24. August. 4) Arch. d. Pharm. 1895, 441.
5) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 257.

*Mydrin* ist ein weisses, in Wasser lösliches Pulver, das eine Mischung der beiden mydriatisch wirkenden Alkaloïde Ephedrin und Homatropin vorstellt. Nach den Ausführungen Groenouw's ist das Mydrin ein Mydriaticum, dessen hervortretendste Eigenschaft in der ausserordentlichen Flüchtigkeit seiner Wirkung besteht, die sich für diagnostische Zwecke trefflich verwerthen lässt. Es wird in 10 %iger wässriger Lösung in die Augen geträufelt [1]).

Eine *neue Reaction auf Ergotinin* hat C. C. Keller[2]) mitgetheilt: Wird Secale cornutum pulv. mit Aether tüchtig geschüttelt und nach circa 15 Minuten abfiltrirt und dem Filtrat circa 10 Tropfen Salzsäureäther (5 cc conc. Salzsäure und 100 cc Aether geschüttelt und decantirt) zugesetzt, so fällt salzsaures Ergotinin in gelben Flocken aus; man sammelt dasselbe auf einem kleinen Filter, wäscht mit etwas Aether aus und löst den Niederschlag in 2 cc Eisessigsäure; schichtet man nun diese Lösung auf conc. Schwefelsäure und setzt eine Spur Eisenchloridlösung hinzu, se entsteht eine prachtvoll azurblaue Färbung. Diese Reaction ist so scharf und charakteristisch, dass sie mit 1 g Mutterkorn ausgeführt werden kann; ein zu grosser Zusatz von Salzsäureäther beeinträchtigt die Reaction und ist zu vermeiden. Keller's Untersuchungen haben ferner ergeben, dass das Cornutin Kobert's ein durch Säure verändertes Ergotinin ist.

Ueber *älteres und neueres Erythrophleïn* macht Erich Harnack[3]) folgende interessante Mittheilungen. Das derzeitige Merck'sche Erythrophleïn ist ein der früheren Base zwar ähnliches, in wesentlichen Puncten jedoch abweichend sich verhaltendes Präparat. Frühere gemeinschaftliche Untersuchungen des Verfassers mit Zabrocki ergaben, dass die Base sowohl, wie ihre Salze und Doppelsalze sich nur in Form klarer Sirupe gewinnen liessen und dass das in diesem Zustande erhaltene Erythrophleïn gleichzeitig die Digitalis- und Pikrotoxinwirkung habe. Die Base lieferte beim Kochen ihrer Lösung mit Salzsäure eine stickstofffreie, unwirksame Säure und einen beinahe pyridinähnlich wirkenden basischen Körper. Beim Kochen mit Salzsäure bildeten sich intermediäre, Kupferoxyd reducirende Körper, was bei dem derzeit im Handel befindlichen Producte nicht der Fall ist. Den beiden erwähnten Zersetzungsproducten kam nicht die Wirkung der ursprünglichen Base zu. Dagegen bildet das derzeitige Merck'sche Erythrophleïnum hydrochloricum ein feines, hellgelbes, amorphes Salz. Dasselbe gilt vom Platindoppelsalz. Die Substanz erzeugt bei Kalt- und Warmblütern lediglich die Digitalis- und keine Pikrotoxinwirkung. Mit kochender Salzsäure spaltet sich das derzeitige Präparat viel schwieriger und langsamer, als das frühere. Mit starker concentrirter Salzsäure gelingt die Spaltung überhaupt nicht, sondern sie vollzieht sich erst mit verdünnter

1) Ber. von E. Merck 1895, Jan.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 303.
3) Berliner Klin. Wochenschrift 1895, No. 35. 759.

beim Erhitzen in zugeschmolzener Röhre. Hierbei entsteht neben stickstofffreier, amorpher, unwirksamer Säure eine kleine Menge eines noch nicht näher ermittelten stickstoffhaltigen Körpers, der eine flüchtige Base von betäubendem Geruche darstellt. Im Uebrigen stimmt das neuere Präparat mit dem früheren so ziemlich überein. Die freie in Wasser, Petroleumäther und Benzin unlösliche Base löst sich dagegen in Amylalkohol, Essigäther und ist leicht löslich in Aether. Das amorphe Platinsalz löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Die Wirkung des jetzigen Alkaloïdes scheint eine reine Digitalinwirkung und insbesondere eine enorm blutdrucksteigernde zu sein. Eine Pikrotoxinwirkung liess sich nicht im geringsten nachweisen. Die Giftigkeit der Substanz erwies sich als sehr bedeutend. 10 mg, subkutan beigebracht, töteten eine Katze binnen 15 Minuten. Verfasser glaubt, dass das neue Merck'sche salzsaure Erythrophleïnpräparat behufs arzneilicher Verwendung an Stelle der Digitalis und des Strophanthus unbedingt grössere Beachtung verdiene als das ältere, zugleich pikrotoxinartig wirkende. Das erstere dürfte weder die dem letzteren eigene kumulative Wirkung, noch leichte Vergiftungserscheinungen hervorrufen, sondern infolge seiner leichten Löslichkeit in Wasser und seiner digitalinartigen, den Blutdruck erhöhenden Wirkung arzneilich kräftig und gleichmässig wirken. Die oben ausgeführte Verschiedenheit in den Präparaten lässt sich zur Zeit mit Sicherheit nicht erklären, wahrscheinlich handelt es sich um verschiedene Rindensorten, beziehungsweise verschiedene Stammpflanzen. Die früher importirte Rinde war wohl mit der neuerdings importirten nicht identisch. Dies stimmt auch mit einer älteren Angabe von Gallois und Hardy, den Entdeckern des Alkaloïds, wonach eine verwandte Art, Erythrophleïn Coumenga, eine Base enthält, die dem Erythrophleïn aus Erythrophleum guinense in chemischer Hinsicht sehr nahe steht.

*Gelseminin.* L. Spiegel[1]) hat vor längerer Zeit nachgewiesen, dass das Gelseminin eine tertiäre Base ist, keine Methoxylgruppe enthält und die Formel $C_{24}H_{28}N_2O_4$ oder wahrscheinlicher $C_{22}H_{26}N_2O_3$ besitze. Cushny war auf Grund dreier Analysen des Chlorhydrats zu einer anderen Formel gekommen und behauptete, dass Verf. von Gelsemin ausgegangen sei und irgend ein krystallisirbares Zersetzungsproduct daraus dargestellt habe. Dies wiederlegt sich durch Identificirung mit dem Merck'schen Präparat. Wahrscheinlich sind die falschen Resultate Cushny's dadurch zu erklären, dass stets eine gewisse Menge Kohle unverbrennbar zurückblieb, wenn er die Verbrennung auf Grund der üblichen Merkmale für beendet hielt. Goeldner hat ferner die aus dem Jodmethylat durch Silberoxyd in Freiheit gesetzte Ammoniumbase analysirt und auch deren Zusammensetzung im Einklang mit der Formel $C_{22}H_{26}N_2O_3$ gefunden. Auch hat er das

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895.

Vorhandensein einer Hydroxylgruppe bewiesen. Molekularbestimmungen nach der Raoult'schen Methode in Phenol und Benzol gaben kein Resultat, welches mit dem für $C_{22}H_{26}N_2O_3$ berechneten übereinstimmte, eine Unregelmässigkeit, welche wiederholt bei Körpern, die eine Hydroxylgruppe enthalten, beobachtet worden ist.

M. Goeldner[1]) stellte fest, dass die *Formel des Gelseminins* $C_{22}H_{26}N_2O_3$ lautet. Bei der Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat erhielt er ein Salz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}N_2O_9$. Weitere Versuche mit demselben waren der geringen Ausbeute wegen nicht möglich. Bei der Spaltung des Jodmethylats mittels Kaliumhydrat erhielt Verfasser das Chlorhydrat einer flüchtigen Base mit der Formel $C_{13}H_{22}NO_4HCl$, ein Salz von der Formel $C_{21}H_{29}N_2O_3HCl$ (Gelsemininchlorhydrat), ein Salz von der Formel $C_{10}H_{11}NHCl$ und einen harzähnlichen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N$. Letztere stellt getrocknet und zerrieben, ein feines, sehr bitter schmeckendes Pulver dar und stimmt mit den bisher bekannten Stoffen von derselben Formel nicht überein, so dass es sich hier um einen vollständig neuen Körper zu handeln scheint. Nicht unerwähnt möge bleiben, dass es Goeldner gelungen ist, das freie Gelseminin krystallisirt zu erhalten.

Ueber *Ipecacuanha-Alkaloïde* s. S. 162.

Ueber die *Einwirkung von Hitze auf die Alkaloïde der Ipecacuanha* haben Paul und Cownley[2]) Versuche angestellt. Da nach Beobachtungen von Braithwaite, Umney und Cripps ein Erhitzen des mit Essigsäure hergestellten Extracts Abnahme des Alkaloïdgehalts zur Folge hat, interessirt die Frage, welches von den Ipecacuanha-Alkaloïden, oder ob sie alle theilweise durch Verdampfen verloren gehen, oder ob sie etwa eine Zersetzung erleiden. Die Lösung von Emetin und Cephaelin in salzsäurehaltigem Wasser wurde abgedampft und der trockene Rückstand sechzehn Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der Rückstand erwies sich schwach gefärbt und wog nur so viel weniger, als auf Experimentalfehler in Rechnung gestellt werden kann und muss. Beide Alkaloïde mit einem Ueberschuss von Essigsäure längere Zeit erhitzt (16 St.) gaben wiederum einen Abdampfrückstand, der kaum geringer war als die in Anwendung genommene Alkaloïdmenge, doch färbten sich beide etwas. Es dürften also geringe Zersetzungen der Alkaloïde anzunehmen sein. Ganz anders verhalten sie sich aber, wenn die Alkaloïde in Essigsäure gelöst nach dem Abdampfen längere Zeit erhitzt werden. In diesem Falle werden sie, und zwar besonders Cephaelin dunkelfarbig und die Rückstände der essigsauren Lösungen reagiren, jedenfalls nur auf Grund eingetretener Zersetzung alkalisch. Ein weiterer Versuch — Erhitzen von mit Wasser befeuchtetem Cephaelin und sechzehnstündiges Erwärmen desselben auf dem

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, 2.

Wasserbade — ergab eine Substanzverminderung von etwa 17,6 % und beim Lösen des Restes in Salzsäure, Zusatz von Ammoniak, Ausschütteln mit Aether, wurden nur wenige Alkaloïdkrystalle erhalten und die ammoniakalische Flüssigkeit fluorescirte. Um zu entdecken, welches von den Alkaloïden (Emetin oder Cephaelin) sich zersetzte, wenn der Rückstand einer essigsauren Lösung erhitzt wird, wurden Versuche angestellt, welche eine bedeutende Zersetzung der Alkaloïde bewiesen. Der Rückstand der Essigsäure-Lösungen war nach dem Abdampfen dunkel gefärbt, der von Cephaelin gab ausserdem nicht mehr die charakteristische Krystallisation beim Schütteln mit Aether und Ammoniak und die ammoniakalische Flüssigkeit fluorescirte. Ein physiologischer Versuch zeigte ferner, dass 0,1 g des Rückstandes von der essigsauren Lösung in 30 Minuten Erbrechen nicht bewirkte. Dass die Zersetzung nicht die Folge der Hitze allein ist, wird übrigens auch dadurch klargestellt, dass Cephaelin, 13 Stunden auf seinem Schmelzpuncte erhalten, nur einen geringen Gewichtsverlust, der ungezwungen auf einen geringen Wassergehalt des Alkaloïds zurückzuführen ist, beobachten liess.

Ueber *Nicotin* berichtet A. Pinner[1]) im Anschluss an frühere Mittheilungen (s. Arch. der Pharm. 231, 378) in einer zweiten ausführlichen Abhandlung. Darnach ist das Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ fast mit Sicherheit als β-Pyridil-Methylpyrrolidin anzusprechen. Verf. bespricht ausführlich die Darstellung und Eigenschaften des *Metanicotins* und dessen Verbindungen, ferner des *Oxynicotins,* des *Pseudonicotinoxyds*, *Nicotons* und endlich des *Cotinins.* Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

*Darstellung des oxalsauren Nicotins* nach Parenty u. Grasset[2]). Der wässrige Auszug von Tabaksabfällen wird mit Alkali versetzt und in einem besonderen Apparate als feiner Regen durch Petroläther fliessen gelassen. Der Petroläther nimmt das Nicotin auf; beim Schütteln desselben mit der geeigneten Menge Oxalsäure entsteht sofort fast reines Nicotinquadroxalat, $C_{10}H_{14}N_2$, $2C_2H_2O_4$. Durch Destillation dieses Salzes mit Kalk oder Bleiglätte erhält man die freie Base.

*Opium-Alkaloïde.* Ueber ein *Morphinchlorid, welches mit der freien Base Morphin zu ca. 8 % verunreinigt war* und beim Einspritzen der Lösung unter die Haut locale Schmerzen und Schwellung verursachte, berichtet Cölst[3]). Die Lösung von 0,4 g in 30 cc warmem destillirten Wasser reagirte alkalisch und schied beim Erkalten kleine farblose Krystalle aus, welche nach dem Auswaschen, Trocknen und Lösen in Salzsäure die bekannten Morphinreactionen gaben. Jedenfalls sind die verursachten Schmerzen auf die alkalische Reaction der Lösung zu schieben.

Ueber *Veränderungen des Morphins durch Schimmel und*

1) Arch. d. Pharm. 1895, 572. 2) Compt. rend. 119, 1273.
3) Annal. de Pharm. 1895, 162.

*Bakterien.* Lewin[1]) äusserte sich dahin, dass bisher nur relativ geringe Aufmerksamkeit den Veränderungen von Arzneistoffen geschenkt worden sei, die durch Pilze veranlasst werden. Und doch liege diese Möglichkeit nahe, mit Rücksicht auf die weite Verbreitung der Pilze und der von manchen von ihnen erwiesenen oxydirenden oder reducirenden Thätigkeit. Als besonders widerstandsfähig gegenüber der Einwirkung von Fermenten erwiesen sich nach den bisherigen Versuchen die Opiumalkaloïde. Erst neuerdings unterwarf Lamal diese wichtige Frage noch einmal einer Untersuchung, indem er auf reines schwefelsaures Morphin Schimmelpilze einwirken liess, die er einem Opiumkuchen entnommen hatte. Es ergab sich, dass das Alkaloïd nur sehr langsam durch die Pilze angegriffen wurde. Einen Theil desselben verbrauchen sie thatsächlich zum Aufbau ihres Körpers, ein zweiter Theil der Base wird oxydirt, wobei Ammoniaksalze und Nitrate entstehen. Ein dritter sehr kleiner Theil wird in Oxymorphin und zwei weitere, vom Morphin unterschiedene, bisher noch nicht näher untersuchbare Alkaloïde umgewandelt. In grösserem Umfange jedoch wandeln Bakterien bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit das Morphin in Oxymorphin um.

Ueber Reactionen des Morphins s. Toxikologische Chemie.

Ueber den *Krystallwassergehalt des Morphinhydrochlorids und des Morphins;* von W. Göhlich[2]). Ein reines Morphinhydrochlorid soll nach dem Deutschen Arzneibuch durch conc. Schwefelsäure nicht verändert werden und beim Zusammenreiben mit derselben auch diese nicht färben; ferner soll das Morphinhydrochlorid durch Trocknen bei 100° 14,5 % an Gewicht verlieren. Göhlich ist es bei der Prüfung von 52 Mustern von Morphinhydrochlorid aus verschiedenen Bezugsquellen nur in einzelnen Fällen gelungen, die völlige Entwässerung des Präparats bei 100° C. herbeizuführen; ebenso habe er in den meisten Fällen eine Färbung beim Behandeln des Salzes mit Schwefelsäure wahrgenommen. Göhlich konnte erst bei einer Temperatur von 120 bis 130° das Morphinhydrochlorid vom Krystallwasser befreien. In Bezug auf die Schwefelsäurereaction ist schon früher die Beobachtung gemacht worden, dass auch beim Eintragen von reinstem Morphinhydrochlorid in Schwefelsäure häufig eine röthliche, zuweilen bläuliche Färbung sich zeigt, die allerdings beim Verreiben rasch verschwindet. Man glaubt, diese Erscheinung in einer Verunreinigung der Schwefelsäure mit zur Zeit unbekannten Körpern oder in einer Verunreinigung des Morphinsalzes mit Staubtheilen suchen zu müssen. Die Untersuchungen beweisen, dass die Handelspräparate den Anforderungen des Arzneibuches bezüglich ihres Verhaltens gegen reine conc. Schwefelsäure nicht gerecht zu werden vermögen und dass der vom Arzneibuch vorgeschriebene Krystallwassergehalt nur in den seltensten Fällen von denselben

1) Deutsch. med. Woch. 1895. Nr. 9.
2) Arch. der Pharm. 1895, 631.

erreicht wird. Eine bündige Erklärung dieses sonderbaren Verhaltens vermag Verfasser nicht zu geben.

Ueber die *Haltbarkeit von Morphinlösungen mit Bittermandelwasser* äusserten sich Siemens sowie Prollius[1]). Eine Lösung von Morph. hydr. in Aq. Amygd. am., welchem auf je 100 g 1 Tropfen Acid. sulfur. dilut. zugesetzt ist, dürfte unbegrenzt haltbar sein, wie man denn überhaupt Aq. Amygd. am. sehr haltbar macht, wenn man dem ganzen Vorrath auf je 100 g 1 Tropfen Acid. sulfuricum dilut. zufügt. Blausäure hält sich bekanntlich bei Gegenwart einer wenn auch nur ganz geringen Menge Mineralsäure am besten. Nach Prollius beruht die Verderbniss vermuthlich auf der Bildung von Ammoniak, da ein unter Zusatz von etwas Schwefelsäure nochmals destillirtes und dann wieder titrirtes Bittermandelwasser eine haltbare Lösung giebt.

Bei *Mixturen von Morphinsalzen mit Jodiden* sind beide Salze für sich in möglichst viel Flüssigkeit zu lösen, sonst scheidet sich das Morphin, wenigstens zum Theil, in grossen Flocken ab, während es sonst fein vertheilt bleibt und eine Gefährdung der Patienten vermieden wird[2]).

Beim Auflösen von *Codeïn* in 50—60 %igem Spiritus fand J. Etiévant[3]), dass sich das Salz nicht wie früher klar löste, sondern dass die Lösung trübe wurde und nach kurzer Zeit einen weissen Bodensatz erkennen liess. Letzterer war sehr leicht in Wasser löslich und wurde nach längeren Untersuchungen als Zucker erkannt. Das Codeïn war mit sogen. Kandiszucker gemischt worden, eine in Bezug auf das Aussehen beider Bestandtheile sehr glücklich gewählte Fälschung, da die Krystallformen des Codeïns denen des Zuckers ausserordentlich ähnlich sind. Durch Auflösen des Codeïns in heissem Wasser, Zufügen einiger Tropfen Schwefelsäure, Neutralisation durch Kaliumhydrat und nachheriges Zufügen von Fehling'scher Lösung lässt sich eine *Fälschung von Codeïn durch Zucker*, die allerdings wohl nur selten vorkommen dürfte, leicht erkennen. Ausserdem giebt das optische Verhalten Aufschluss. Kandiszucker ist rechtsdrehend und Codeïn linksdrehend.

Aus *Codeïnjodmethylat* lassen sich nach Knorr[4]) 2 stereoisomere *Methylmorphimethine* darstellen, eine $\alpha$- und $\beta$-Verbindung. Dieselben sind ätherartige Derivate eines Dihydrotrioxyphenanthrens, und sie werden durch gasförmige Salzsäure beim Erhitzen auf 180° in Dioxyphenanthren, Chlormethyl und in ein basisches Product unbekannter Constitution gespalten. Heinz hat die Methylmorphimethine pharmakologisch untersucht und sie als heftige Gifte erkannt, in ihrer Wirkung durchaus verschieden von Codeïn und Morphin.

1) Pharm. Ztg. 1895, Nr. 74. 2) Annal. de Pharm. 1895, 164.
3) Rép. de Pharm. 1895, 11. 4) Ber. d. d. chem. Ges. XXVII. 1144.

*Cotarninum hydrochloricum cryst.* $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O . HCl$ bildet gelbe, in Wasser äusserst leicht lösliche Krystalle. Dieses Salz dürfte in Folge seiner leichten Löslichkeit und Beständigkeit von allen Cotarninverbindungen am besten zu physiologischen Versuchen geeignet sein [1]).

*Stypticin*, ein von E. Merck [2]) hergestelltes blutstillendes Mittel, ist keine neue chemische Substanz, sondern identisch mit dem von Wöhler bereits vor vielen Jahren aus dem Opiumalkaloid Narcotin durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln gewonnenen Cotarnin und steht chemisch dem Hydrastinin sehr nahe, so dass der Entdecker des letzteren, Freund, auf den Gedanken kam, ob nicht auch das Cotarnin ähnliche (also blutstillende) Eigenschaften besitzen könnte. Cotarnin ist Hydrastinin, in welches für ein Wasserstoffatom der Rest $(O.CH_3)$ eingetreten ist: $C_{11}H_{13}NO_3$ = Hydrastinin; $C_{11}H_{12}NO_3(O.CH_3)$ = Cotarnin = Stypticin. Nachdem Freund die Ungiftigkeit des Präparates am Thierversuch festgestellt hatte, wurde durch Gottschalk die klinische Prüfung des Präparates vorgenommen. Vor dem Hydrastinin hat es zwei gute Eigenschaften voraus: 1. seine Billigkeit, und 2. seine gleichzeitige sedative Wirkung. Bei starker Blutung empfiehlt sich nach Gottschalk die Anwendung als subcutane Injection und zwar auf einmal 2,0 einer 10 %igen Lösung, also 0,2 Stypticin. Hält man die Lösung in einem steril zugeschmolzenen Reagensglase vorräthig, so zersetzt sie sich nicht.

M. Freund [3]) erbrachte gemeinsam mit E. Göbel weitere Beweise für die Richtigkeit seiner Annahme, dass das *Thebaïn* dem Morphin und Codeïn sehr nahe steht und eine entsprechende Constitution besitzt. Den Versuchen nach ist das Thebaïn ein Phenanthrenderivat, was auch für die früher von Vongerichten ausgesprochene Ansicht spricht, dass Morphin und Codeïn Abkömmlinge des Phenanthrens seien.

Weiter lieferte Freund [4]) Belege für die *nahen Beziehungen zwischen Narcotin und Narceïn.* Das Narceïnamid $C_{23}H_{33}N_2O_7 + H_2O$ scheidet sich in schönen weissen Säulen ab, wenn man Narcotinmethyljodid in wenig Wasser gelöst mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak mehrere Tage stehen lässt. Durch Eintragen der Base in eine erwärmte Lösung von Chlorammonium erhält man das Chlorhydrat $C_{23}H_{28}N_2O_7.HCl$. Freie Säuren führen das Narceïnamid sehr leicht in das Imid über. So scheidet sich Narceïnimid $C_{23}H_{26}N_2O_6$ in Form seines Chlorhydrats ab, wenn man die Lösung des Narceïnamides in verdünnter Salzsäure einige Minuten im Kochen erhält. Durch Zersetzen des Chlorhydrates mit Soda wird die Imidbase als ölige, bald erstarrende Masse abgeschieden, welche aus verdünntem Alkohol in gelben Stäbchen anschiesst. Kocht man eine alko-

---

1) Ber. von E. Merck 1895. Jan. 2) Pharm. Ztg. 1895.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1895. 941. 4) Liebig's Annal. d. Chem. 286. 248.

holische Lösung der Amidbase mit Jodmethyl, so findet zuerst die Bildung der Imidbase statt, welche sich dann mit dem Jodmethyl zu Narceïnimidjodmethylat $C_{23}H_{26}N_2O_6.CH_3J$ vereinigt und in gelblichen Säulen krystallisirt. Durch Erhitzen desselben mit starker Kalilauge, bis es völlig zusammengeschmolzen und die dabei auftretende Entwickelung von Trimethylamin beendigt ist, wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig Narceonsäureimid $C_{21}H_{19}NO_6$ in gelben filzigen Nadeln erhalten.

Ueber eine *neue Reaction des Narcotins* s. S. 410.

*Pauçin,* $C_{27}H_{39}N_5O_5 + 6^1/_2 H_2O$, das Alkaloïd der Pauçonüsse, der Früchte von der im Congogebiete einheimischen Pentaclethra macrophylla, bildet nach E. Merck [1]) gelbe Blättchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 126° C., welche in Aether und Chloroform nicht löslich sind; es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, doch tritt gleichzeitig Zersetzung unter Grünfärbung ein; auch durch warmen Weingeist tritt eine Veränderung ein. Das Alkaloïd, welches von wässeriger Natronlauge aufgenommen wird, färbt sich in alkalischer Lösung rasch nach einander braunroth, dunkelroth u. s. w. Das Chlorhydrat bildet weisse, wetzsteinartige Nadeln, welche in kaltem Wasser mässig schwer löslich sind und bei 245 bis 247° C. schmelzen. Mit wenig Eisenchlorid färbt es sich dunkelgrün, während durch Goldchlorid Zersetzung unter Abscheidung von Gold eintritt. Die wässerige Lösung ist optisch inactiv. Erhitzt man 2 g Chlorhydrat mit 10 g conc. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 150° C., so öffnet sich dasselbe ohne Druck. Der Inhalt, welcher zum Theil verkohlt ist, wird mit Wasser ausgelaugt und nach dem Entfärben mit Thierkohle eingedampft. Auf Zusatz von Platinchlorid entsteht ein in Wasser schwer löslicher, aus Blättchen bestehender Niederschlag, welcher sich bei etwa 190° C. verfärbt und bei weiterem Erhitzen bis 265° C. immer dunkler wird, ohne ein Aufschäumen erkennen zu lassen. Das Pikrat bildet lange, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche sich nach vorhergehender Schwärzung bei etwa 265° C. unter starkem Aufschäumen zersetzen. — Wird Pauçin mit wässriger Kalilauge gekocht, so gehen mit den Wasserdämpfen Basen von pyridinähnlichem Geruch über, welche in Salzsäure aufgefangen werden. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine weisse, in langen Nadeln krystallisirende Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Zur weiteren Reinigung wird das Chlorhydrat in das Platinsalz übergeführt, dieses mit Aether-Alkohol gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie das vorher beschriebene Dimethylaminplatin.

*Physostigmin (Eserin).* Aus Calabarbohnen sind bisher drei Alkaloïde dargestellt worden, das *Eserin, Eseridin* und *Calabarin.* Letzteres ist nach Untersuchungen von Ehrenberg [2]) in den Bohnen nicht präformirt enthalten. Ein neues Alkaloïd der Cala-

1) Ber. 1895, Jan. 2) Chem. Centralbl. 1894. II, 439.

barbohnen hat Ehrenberg sodann isolirt, welches in farblosen Nädelchen krystallisirt und bei 238—240° schmilzt; es ist physiologisch unwirksam. Der Entdecker nennt es *Eseramin* und theilt ihm die Formel $C_{16}H_{25}N_4O_3$ zu (verstösst gegen das Gesetz der paaren Atomzahlen. Ref. der Pharm. Ztg.). Vom Eserin ist bekannt, dass es durch Einwirkung von Alkalien einen rothen Farbstoff bildet, Rubreserin, der schnell in Blau übergeht, Eserinblau. Lässt man Alkali bei Luftabschluss in der Kälte auf Eserin einwirken, so lassen sich Methylamin und Kohlensäure nachweisen; zugleich entsteht eine neue Base, welche aus trocknem Aether farblos krystallisirt; dieselbe, vom Verfasser Eserolin genannt, ist $C_{13}H_{18}N_2O$ zusammengesetzt; sie geht, feuchter Atmosphäre ausgesetzt, schnell in Rubreserin über. Eseridin spaltet ebenfalls Methylamin und Kohlensäure durch Einwirkung von Alkalien ab, bildet aber weder Eserolin noch Rubreserin.

Ueber eine *neue Reaction des Physostigmins* s. S. 410.

*Scopolaminhydrobromid.* Die von Luboldt (s. Jahresber. 1894. 537 u. 538) über Scopoleïn gemachte Mittheilung veranlasst O. Hesse [1]), auf Grund einer von ihm vorgenommenen Untersuchung des käuflichen sogenannten Scopolaminhydrobromids mitzutheilen, dass dieses Salz ein Gemisch der Hydrobromide zweier Basen ist. Die eine Base davon ist das bekannte Hyoscin, während Hesse die andere Base, die isomer zu Hyoscin ist, Atroscin nennt. Der Gehalt des Scopolaminhydrobromids an Atroscinhydrobromid beträgt von 11 bis über 50 %. Die Reindarstellung des einen wie des anderen Hydrobromids aus dem Scopolaminhydrobromid bietet keine Schwierigkeit dar.

Das *Hyoscin Merck-Ladenburg ist identisch mit dem Scopolamin E. Schmidt;* es wird aus Hyoscyamus hergestellt. Das Scopolamin der Merck'schen Liste wird aus den Wurzeln von Scopoliaarten hergestellt [2]).

Ueber einige *Scopoleïne (Säureester des Scopolins)* berichtete E. Merck [3]). Soweit unsere Kenntnisse reichen, kommt in der Natur nur ein Scopoleïn — das Scopolamin — das Scopoleïn der Tropasäure vor. Letzteres Alkaloïd wurde zuerst von E. Schmidt aus der Wurzel von Scopolia japonica und S. atropoïdes isolirt und zunächst für Hyoscin gehalten. Eine eingehendere Untersuchung, welche der genannte Forscher unternahm, lehrte aber, dass dem Scopolamin die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ und nicht die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ zukam, welche nach Ladenburg die Zusammensetzung des Hyoscins ausdrücken sollte. Hesse hielt das Scopolamin mit dem Hyoscin für identisch und gab diesem Alkaloïd die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$. Im Jahre 1891 hatte Merck bei einer gelegentlichen Untersuchung des Pseudotropinplatins die Beobachtung gemacht, dass dieses Salz beim Erhitzen bis auf 120° C. nur 1 Molekül Krystallwasser verlor, während sich aus den Platinbestimmungen

1) Apoth.-Ztg. 1895. 187. 2) Ber. von E. Merck 1895, Jan.
2) Ber. 1895. Jan.

Werthe ergaben, aus denen unter Zugrundelegung der Ladenburg'schen Pseudotropinformel gefolgert werden musste, dass das Platinsalz noch ein zweites Molekül Krystallwasser enthielt, welches sich aber beim Erhitzen bis auf 120° nicht austreiben liess. Schmidt sowie Hesse haben später darauf aufmerksam gemacht, dass die damals von Merck ermittelten Werthe eben für die Zusammensetzung des Scopolinplatins bezw. des Scopolamins sprechen, was heute, wo an der Identität von Hyoscin und Scopolamin trotz Ladenburg's Widerspruch nicht mehr gezweifelt werden kann, leicht erklärlich ist. Dementsprechend giebt Merck den Namen Hyoscin als Namen für eine chemische Verbindung auf. Merck hat folgende Scopoleïne dargestellt: Acetylscopoleïn $C_8H_{12}NO_2.CO.CH_3$ bildet weisse Krystalle, welche bei 53° C. schmelzen und bei 250° C. destilliren; es löst sich in Chloroform, Aether und Alkohol. Das Goldsalz $C_{10}H_{15}NO_3.HCl.AuCl_3$ scheidet sich in gelben, salmiakähnlichen Krystallgebilden ab, welche in Wasser schwer löslich sind und nach vorhergehendem Sintern bei 195—197° C. schmelzen. — Benzoylscopoleïn $C_8H_{12}NO_2.CO.C_6H_5$ ist eine strahlig krystallinische Masse, welche bei 68—70° C. und nicht wie Hesse (derselbe nennt es Benzoyloscin) angiebt, bei 50° C. schmilzt; es wird von Aether, Weingeist, Chloroform, Benzol leicht, von Petroläther mässig leicht aufgenommen. Das Chlorhydrat bildet, auf dem Objectträger auskrystallisirt, unter dem Mikroskop betrachtet, feine, meist zu Drusen vereinigte Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 249—250° C. unter Zersetzung schmelzen. Das Bromhydrat bildet weisse Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 245—247° C. unter Aufschäumen schmelzen. Das Nitrat scheidet sich in weissen Krystallen ab, welche in Wasser und Weingeist schwerlich löslich sind. Das Platinsalz bildet gelbrothe Krystalle, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, bei 185—187° C. sintern und unter Aufschäumen bei 200 bis 201° C. schmelzen. Das Goldsalz bildet feine, gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nädelchen vom Schmelzpunct 188° C. (nach Hesse 184° C.). Das Quecksilbersalz ist ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, das sich in kaltem Wasser schwer löst, bei 95° C. sintert und bei 140—142° C. zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Das Pikrat bildet gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 185—187° C. sintern und bei 200—201° schmelzen. — Cinnamylscopoleïn $C_8H_{12}NO_2.CO.CH{:}CH.C_6H_5$ ist ein farbloser, mit der Zeit krystallinisch erstarrender Sirup, der sich in Chloroform, Weingeist und Aether leicht löst. Das Bromhydrat bildet weisse Krystalle, welche in 90 %ig. Alkohol und in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das Nitrat bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunct 172—173° C., die sich im Uebrigen analog dem Bromhydrat verhalten.

Als *Tropeïne* bezeichnet man bekanntlich die Säureester des Tropins, von denen sich die bekannteren, z. B. das Atropin, Homatropin u. s. w. durch mehr oder minder starke mydriatische

Wirkungen auszeichnen. E. Merck [1]) hat Untersuchungen angestellt, um einen Einblick in die physiologischen Eigenschaften der Fettsäuretropinester zu gewinnen, von denen bisher noch kein Vertreter dargestellt war. Die klinische Untersuchung hat aber gelehrt, dass den meisten der dargestellten Tropeïne keine deutlich ausgeprägte Wirksamkeit zukommt, welche deren medicinische Verwendung angebracht erscheinen liesse. Eine Ausnahme macht nur das Lactyltropeïn, welches zwar keine mydriatische Wirkungen besitzt, dagegen einen wohlthätigen Einfluss auf die Herzthätigkeit und Athmung ausübt. *Lactyltropeïn* $C_8H_{14}NO . CO . CH(OH) . CH_3$, bildet weisse, concentrisch gruppirte Nadelbündel vom Schmelzpunct 74—75° C., welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich sind. Es wird wie folgt dargestellt: 100 Theile Milchsäure und etwa 100 Theile Tropin werden in Wasser gelöst und etwa 100 Theile Salzsäure (spec. Gew. 1 . 12) zugegeben; das Salzgemisch wird alsdann auf dem Wasserbade mehrere Tage einer Temperatur von 70—100° C. ausgesetzt, wobei Sorge zu tragen ist, dass der verdampfende Chlorwasserstoff immer wieder erneuert wird. Darauf wird das Reactionsgemisch alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base mit Chloroform ausgeschüttelt; nach dem Trocknen und Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt das Lactyltropeïn zurück, welches dann nach den für die Reindarstellung von Alkaloïden üblichen Reinigungsmethoden weiter behandelt wird. Das Chlorhydrat bildet weisse Krystalle, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Das Jodhydrat krystallisirt in weissen, breiten Nadeln, die sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösen. Das Nitrat krystallisirt in weissen Prismen, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Das Sulfat bildet eine weisse, strahlig krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Das Goldsalz bildet krystallinische Aggregate vom Schmelzpunct 143—146° C. — Merck hat ausserdem noch das *Acetyltropeïn, Succinyltropeïn, Malyltropeïn, Tartryltropeïn, Hippuryltropeïn* und *p-Methylhomatropin* und deren Salze dargestellt und näher beschrieben.

*Darstellung von Lactyltropeïn.* D. R.-P. 79870 für E. Merck in Darmstadt. Das Lactyltropeïn wird erhalten durch Einwirkung von Milchsäure oder Milchsäureanhydrid oder -Ester auf Tropin in molekularen Verhältnissen.

Als *Identitätsreaction für Sparteïnsulfat* schlägt G. Marque [2]) folgende vor: Man mischt eine kleine Menge des Salzes mit ungefähr 1/3 seines Gewichtes Chromsäure und erwärmt mässig in einer Porcellanschaale. Die Masse wird bald grün, durch Reduction der Chromsäure, und es entwickelt sich ein nicht zu verkennender Geruch nach Cicutin.

Ueber eine *neue Reaction des Strychnins und Brucins* siehe S. 410.

Zur *Darstellung völlig reinen Strychninnitrats* empfiehlt

1) Ber. 1895. Jan. 2) Union pharm. Jahrg. 35. S. 341.

Guignes[1]) folgenden Weg: 5 g pulverisirtes Strychnin werden in 250 cc Wasser suspendirt, auf dem Wasserbade erwärmt und tropfenweise verdünnte Salpetersäure (1 : 5) bis zur vollständigen Lösung und neutralen Reaction hinzugefügt. Das Strychnin löst sich unter diesen Bedingungen sehr schnell. Die Lösung wird etwas eingeengt und erkalten gelassen, wobei das Strychninnitrat in durchaus farblosen Krystallen erhalten wird. Dieselben werden zwischen Filtrirpapier und dann über $H_2SO_4$ getrocknet. Durch weiteres Eindampfen können neue Krystalle erhalten werden, das Brucinnitrat bleibt in den letzten Mutterlaugen zurück.

*Vellosin.* Aus der in Brasilien als Fiebermittel gebrauchten Pereirorinde von Geissospermum Vellosii wurden von O. Hesse (s. Jahresber. 1894. —) zwei Alkaloïde isolirt, das krystallinische *Geissospermin* $C_{19}H_{22}N_2O_2 + H_2O$ und das amorphe *Pereirin* $C_{19}H_{24}NO_2$. Von der Droge gelangen zwei verschiedene Sorten in den Handel, eine dünnere bastartige und eine dickere Stammrinde. Letztere diente zur Darstellung des von der Trommsdorff'schen Fabrik in Gestalt einer prachtvoll krystallisirten Base in den Handel gebrachten „Geissospermin", welches sich aber von dem Hesse'schen verschieden erwies. M. Freund und Fauvet[2]), welche das Alkaloïd näher untersuchten, bezeichnen es als *Vellosin.* Das Vellosin $C_{28}H_{28}N_2O_4$ ist in Wasser unlöslich, in Benzol und Ligroin löst es sich in der Wärme, in Chloroform schon in der Kälte. Die alkoholische Lösung liefert bei langsamer Verdunstung prachtvolle Krystalle. Es verbindet sich, obwohl es zwei Stickstoffatome enthält, mit nur einem Aequivalent der Säuren und erinnert hierdurch an das um 2 Wasserstoffatome ärmere Brucin. Es enthält wie dieses 2 Methoxyle und ist ihm auch in seinem physiologischen Verhalten ähnlich. Das Chlorhydrat ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Das saure Sulfat ist in Wasser und absolutem Alkohol ziemlich löslich; schmilzt bei 210°. Das Nitrat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen Säulen mit 1 Molekül Krystallwasser. — Lässt man verdünnte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in der Wärme auf das Vellosin einwirken, so bildet sich eine neue Base, das *Apovellosin* $C_{46}H_{54}N_2O_7$. Die Bildung erfolgt aus zwei Molekülen Vellosin unter Austritt von einem Molekül Wasser. Es ist eine weisse, lockere Massė, ausserordentlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin. Das Apovellosin giebt im Gegensatz zum Vellosin einige charakteristische Farbreactionen. Löst man eine Spur in einem Tropfen salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, so nimmt die Lösung beim Anziehen von Feuchtigkeit — beim Anhauchen — eine prächtig violette Farbe an. Während ferner die salzsaure Lösung von Vellosin durch Eisenchlorid keine sichtliche Veränderung erleidet, giebt das Apovellosin mit diesem Reagens eine intensiv carmoisinrothe Fär-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. Ser. 5. T. 29, 24.
2) Ann. Chem. 1894, 282, 247.

bung. — Das Jodhydrat $C_{48}H_{54}N_4O_7 . 4HJ + 4H_2O$ bildet schöne, etwas gelb gefärbte Krystalle, die bei 253—254° unter Zersetzung schmelzen. — *Apovellosolbromhydrat* $C_{42}H_{46}N_4O_7 . 4HBr + 5H_2O$; wird Vellosin längere Zeit mit conc. Bromwasserstoffsäure gekocht, so findet nicht nur Wasserabspaltung unter Bildung von Apovellosin statt, sondern es werden ferner aus dieser Base die 4 darin enthaltenen, an Sauerstoff gebundenen Methyle eliminirt. Der Endpunct des Processes lässt sich leicht erkennen, da das entstandene Apovellosol aus der bromwasserstoffsauren Lösung weder durch Alkali noch durch Soda oder Ammoniak gefällt wird und sich dadurch wesentlich vom Vellosin und Apovellosin unterscheidet. Ist das Erhitzen bis zu diesem Puncte fortgesetzt, so scheidet sich das Apovellosolbromhydrat in derben Krystallen aus. Es giebt in mit HCl angesäuerter Lösung die beim Apovellosin erwähnte Färbung mit Eisenchlorid. — Erwärmt man Apovellosin oder ein Salz desselben mit starker Kalilauge und erhitzt, bis fast alles Wasser verdampft ist, so wird die geschmolzene Masse krystallinisch. Man wäscht mit Wasser aus, krystallisirt aus wenig absolutem Alkohol um und erhält so das Apovellosidin $C_{42}H_{54}N_4O_6$ in prächtigen, weissen, bei 154° schmelzenden Nadeln. Es ist eine starke Base, die sich sowohl mit verdünnten Säuren, wie auch mit Jodmethyl zu krystallisirenden Salzen verbindet. Die Reaction mit Eisenchlorid giebt es nicht.

## VI. Bitterstoffe und Glykoside.

*Adonidin* ist ungemein hygroskopisch; ein mehr oder weniger zusammengebackenes Präparat hat indessen in seiner physiologischen Wirksamkeit keinerlei Einbusse erlitten und darf ungescheut verwendet werden. Bei Dispensation ist es rathsam, das Adonidin gleich dem Eserin zu behandeln, d. h. das geöffnete Röhrchen in eine bestimmte Menge Wasser zu werfen, wodurch alsbald eine vollkommene Lösung des Adonidins erzielt wird. Da das Adonidin zumeist in Chloroformwasser gelöst verordnet wird, so empfiehlt es sich, dem Lösungswasser im Voraus einige Tropfen Chloroform zuzugeben, wodurch die Lösung vor Gährung geschützt wird und sich bei gutem Luftabschluss längere Zeit aufbewahren lässt [1]).

*Aloin.* Ch. A. Serre [2]) macht darauf aufmerksam, dass immer noch eine grosse Anzahl ganz verschiedener Aloinsorten verarbeitet werden, da leider von den Fabrikanten, welche die Hauptmenge des Aloins zu Pillen verarbeiten, recht ungenügende Darstellungsmethoden befolgt werden. Nach den Erfahrungen des Verf. soll die ausgesuchte Aloë von Leberfarbe (dunkel gefärbte Sorten sind zu verwerfen) und klarem Bruch in Wasser bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur gelöst werden.

1) Ber. von E. Merck 1895, Jan.
2) Drugg. Circ. durch Pharm. Journ. and Transact. 1895, No. 1292, 839.

Zu dieser Lösung wird dann soviel Wasser hinzugefügt, bis alles Harz gefällt ist, dann lässt man absetzen, concentrirt die Flüssigkeit im Vacuum und setzt in irdenen Schalen zum Krystallisiren bei Seite. Die Krystalle werden abgewaschen, abgepresst und getrocknet. Ein solches Aloin muss in Wasser (0,06 : 20 cc) nach einer Minute eine vollständig klare Lösung geben. Der Schmelzpunct des reinen Aloins liegt bei 116°. E. Schmidt giebt in seinem Lehrbuch 142—145° an; es dürfte dies indessen für ein solches Aloin zutreffen, dessen Lösung an der Luft abgedampft wurde.

Ueber *Aloin-Reactionen* s. S. 100 u. 410.

La Wall[1]) fand, dass das *Aloin* bei 15° C. in Wasser nur wenig löslich, dass aber die Löslichkeit schon bei 25° C. eine bedeutend grössere ist; bei vier verschiedenen Präparaten betrug dieselbe 1 in 100, 70, 80, 95. Auffallend sind die in der Aetherlöslichkeit beobachteten Unterschiede; in derselben Reihenfolge brauchte 1 Th. Aloin 800, 2500, 2000, 1170 Th. Aether zu seiner Lösung. Es dürfte wohl die Anwesenheit einer kleinen Menge ätherlöslichen Harzes diese verschiedene Löslichkeit bedingen. Ein von La Wall selbst dargestelltes reines Präparat brauchte 16000 Th. Aether zu seiner Lösung.

Das *Amygdalin* wird bekanntlich durch Emulsin in Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker gespalten. E. Fischer[2]) machte die Beobachtung, dass mit Hülfe der Hefenenzyme (wässeriger Auszug trockner Bierhefe) aus dem Amygdalin die Hälfte des Zuckers ausgelöst werden kann, ohne dass die stickstoffhaltige Gruppe des Moleküls angegriffen wird. Dadurch entsteht ein neues, dem Amygdalin äusserst ähnliches Glykosid, das Mandelnitrilglykosid. Das reine Glykosid, das man in kleiner Menge am raschesten durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Chloroform gewinnt, bildet feine farblose bei 147—149° schmelzende Nadeln. Es schmeckt stärker bitter als das Amygdalin, ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich und kann dadurch bequem vom Amygdalin unterschieden werden. Bei der Behandlung mit Emulsin macht sich sofort der Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar. Da das Amygdalin im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet ist, so erwartet der Verfasser, auch dem Mandelnitrilglykosid dort zu begegnen, und er gedenkt es zunächst aus den offenbar unreinen Präparaten zu isoliren, welche als amorphes Amygdalin oder Laurocerasin beschrieben worden sind. — Da die Hefenenzyme bekanntlich auch die Maltose in Traubenzucker verwandeln, so hält Fischer das Amygdalin für ein Derivat der Maltose oder einer ähnlichen Diglykose.

Ueber eine Reaction des *Amygdalins* s. S. 410.

Ueber *Artemisin, einen Begleiter des Santonins*, berichtete E. Merck[3]). Bei der Verarbeitung der Samen von Artemisia

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 307. 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1895. 1508. 3) Ber. 1895. Jan.

maritima im Fabrikbetriebe fand sich in den letzten Mutterlaugen ein schön krystallisirender Körper, welcher dem Santonin ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist und der als Artemisin bezeichnet wurde. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Chloroform kann man das Artemisin völlig rein erhalten. Dasselbe schmilzt bei 200° C. und löst sich in 60 Th. kochendem Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten derbe Nadeln des unveränderten Körpers abscheiden. In siedendem abs. Alkohol ist das Artemisin schon in der dreifachen Menge löslich; in Wasser und Weingeist ist es erheblich leichter löslich als das Santonin. Die spec. Drehung ist $(\alpha)^D = -84{,}3°$. Dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, färbt sich das Artemisin, allerdings weniger schnell und intensiv wie Santonin, gelblich. — 0,1 g Artemisin löst sich in einer Mischung von 1 cc Schwefelsäure und 1 cc Wasser farblos auf; setzt man einen Tropfen Eisenchlorid zu und erwärmt, so wird die Flüssigkeit schwach trüblich und nimmt eine intensiv gelbbraune Färbung an. Santonin giebt unter gleichen Bedingungen bekanntlich eine charakteristische Violettfärbung. Erhitzt man 0,1 g Artemisin und 1 g Soda mit 4 cc Wasser zum Kochen, so nimmt die Flüssigkeit eine wunderschön carminrothe Farbe an, welche jedoch nach einer Minute völlig verschwunden ist und nun nicht wieder auftritt, wenn man auch abermals zum Kochen erhitzt. Stellt man dieselbe Reaction mit Santonin an, so bleibt die Flüssigkeit farblos, es ist aber bekannt, dass eine carminrothe Färbung entsteht, wenn man Santonin mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung erwärmt. In wässriger Natronlauge ist das Artemisin in der Wärme leicht löslich, mit alkoholischer Natronlauge erwärmt, tritt unter Lösung die charakteristische Carminrothfärbung auf. Nach dem analytischen Befunde ist das Artemisin als Oxysantonin $C_{15}H_{18}O_4$ aufzufassen. Der Körper geht mit Chloroform eine schön krystallisirende Verbindung ein; dieselbe zerfällt beim Lösen in Alkohol, sowie beim Erhitzen auf 90° C. in ihre Componenten. Aber schon beim Liegen an der Luft findet ein langsames Entweichen des Krystallchloroforms statt. Die Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4 . CHCl_3$ und denselben Schmelzpunct wie das Artemisin. Am Licht färbt sich das Chloroform-Artemisin rascher gelb als das Artemisin selbst, doch ist die Färbung nicht so lebhaft gelb, als die des Santonins.

Ueber eine Reaction des *Cotoins und Paracotoins* s. S. 410.

Das *Dicotoin* und *Pseudodicotoin* von Jobst und Hesse, deren Existenz von Ciamician und Silber entschieden in Abrede gestellt wurde, sind von Hesse [1]) jetzt als Gemenge erkannt worden, aus welchem er das Cotoin, Paracotoin, Phenylcumalin und Oxyphenylcumalin (von Ciamician und Silber zuerst aus der echten Cotorinde dargestellt) isoliren konnte.

Ueber *Digitalinum verum* berichtet H. Kiliani [2]). Die aus

1) Annal. d. Chem. 282. 191. 2) Arch. d. Pharm. 1895, 299 u. 311.

dem Samen der Digitalis purpurea gewonnenen Glykoside bestehen mindestens zur Hälfte aus dem leicht krystallisirbaren Digitonin. Sie enthalten als wesentlichen, für die Herzwirkung wahrscheinlich allein in Betracht kommenden Bestandtheil das Digitalinum verum, während die Existenz des Digitaleins mindestens fraglich ist. Ausserdem findet sich in minimaler Menge eine hübsch krystallisirende organische Calcium-Kalium-Verbindung. Digitonin und Digitalinum verum sind beide im reinen Zustande in Wasser sehr schwer löslich. Die Leichtlöslichkeit des gesammten Glykosidgemenges (Digitalinum pur. pulv.) wird lediglich durch die gleichzeitige Gegenwart von schmierigen, absolut amorphen Körpern bedingt. Digitogenin wurde im Merck'schen Fabrikate niemals aufgefunden. Die Krystalle, welche Schmiedeberg für Digitin ansprach, waren sicher nur Digitonin. Zur Darstellung des Digitalinum verum giebt Kiliani folgende practisch brauchbare und zugleich sehr ausgiebige Methode an: Man löst 1 Th. Digitalinum pur. pulv. germanic. in 4 Gewichtstheilen 95 %ig. Alkohols, wozu nur schwache Erwärmung erforderlich ist. Nach dem Erkalten fügt man unter Umrühren oder Schütteln allmählich 5 Gewichtstheile Aether (0,72) hinzu und lässt unter Schutz vor Verdunstung 24 Stunden ruhig stehen. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird dann abgehoben oder abgegossen, hierauf gewogen oder gemessen und ihr Gehalt an Trockensubstanz (= A) mittelst einer Probe bestimmt. Sodann destillirt man (am besten im Vacuum) den Aether und den grössten Theil des Alkohols ab, bis das Gewicht des Rückstandes nur mehr gleich ist 1,6 . A. Diesen vermischt man mit 2,4 . A Wasser, lässt 24 Stunden vor Verdunstung geschützt stehen, bringt das ausgeschiedene Rohdigitalin in nicht zu dicker Schicht auf eine Nutsche, lässt abtropfen, ohne zu saugen, wäscht mit 10 %ig. Alkohol und zum Schlusse mit Wasser aus und trocknet endlich das Product auf Thon- oder Gypsplatten bezw. im Vacuum. Das trockene Rohproduct wird aus kochendem 95 %ig. Alkohol unter Anwendung von Blutkohle „umkrystallisirt". Höchst wahrscheinlich wird man sogar in der Vereinfachung noch einen Schritt weiter gehen können. Bekanntlich werden die Rohglykoside aus dem entsprechend vorbereiteten Extracte der Samen durch Gerbsäure gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Bleioxyd oder Zinkoxyd verrieben, das Gemenge getrocknet und mit starkem Alkohol extrahirt. Statt nun, wie dies bisher geschah, die alkoholische Lösung ganz einzudampfen und die Glykoside erst zu trocknen, wird man voraussichtlich auf dieselbe die obige Methode der Gehaltsbestimmung anwenden können, sie dann nur soweit eindampfen, dass auf 1 Theil feste Substanz gerade noch 4 Theile Alkohol treffen, und hierauf direct mit Aether fällen u. s. w. Der Aether-Niederschlag ist äusserst reich an Digitonin und kann sehr leicht auf dieses Glykosid verarbeitet werden. Aus diesen Ausführungen geht hervor, dass die in mehreren neueren Publicationen enthaltene Bemerkung „Das Digitalinum verum wird jetzt nach Schmiedeberg's Verfahren

fabrikmässig hergestellt" keineswegs den Thatsachen entspricht. Die aus den Blättern gewonnenen Glykoside sind völlig verschieden von jenen aus den Samen. Das Digitonin, welches sich in letzteren so reichlich vorfindet, konnte bisher in den Blättern überhaupt nicht aufgefunden werden, ebenso wenig das Digitalinum verum. Andererseits enthalten die in üblicher Weise dargestellten Samenglykoside kein Digitoxin.

Da die bisher dargestellten *Digitalinsorten* wohl ausschliesslich aus Samen gewonnen wurden, so erklärt sich der Unterschied in der Wirkung auf einfache Weise. Vielleicht gelingt es jetzt, durch Benutzung von Blättern ein das Infusum ersetzendes Präparat zu gewinnen [1]).

Von den Inhaltsstoffen der Digitalis purpurea kamen bisher für die practische Medicin hauptsächlich die folgenden in Betracht: 1. *Digitalinum purum pulver. germanicum.* 2. *Digitalinum purum amorphum (Digitaline chloroformique)* und 3. *Digitoxinum crystallisatum.* Neben diesen wurde von französischer Seite unter dem Namen Digitaline française cristallisée ein Product empfohlen, das dem Typus des Nativelle'schen Digitalins entspricht. Während nun bis vor Kurzem das Digitoxin in Folge seiner ausserordentlich starken Wirkung nur sehr beschränkte Anwendung fand, mehren sich gegenwärtig die Stimmen, welche diesem Präparate als einem stets gleichartig zusammengesetzten und gleichmässig wirkenden Producte eine bedeutende Zukunft vorhersagen, ja das Digitoxin als das allein empfehlenswerthe Digitalispräparat bezeichnen. Namentlich ist Masius auf Grund der mit Merck's Präparate ausgeführten klinischen Untersuchungen für das Digitoxin eingetreten. Nach den Erfahrungen dieses Forschers wirkt das Digitoxin sicher, schnell und energisch. Nebenwirkungen, wie gastrische Störungen, treten selten auf, und wenn sie sich zeigen, so sind sie von geringer Bedeutung. Die Wirkung macht sich vielfach schon nach 12, meist aber nach 24 Stunden geltend. Dem Digitaline chloroformique cristallisée der Franzosen ist nach Masius das Digitoxin weit überlegen, denn es wirkt etwa dreimal stärker, zudem tritt seine Wirksamkeit ebenso sicher wie rasch ein, während das Digitaline française nur unsicher wirkt. Ferner lassen die Ergebnisse der Untersuchung des Digitalinum verum Kiliani kein abschliessendes Urtheil zu. Wenn dieses Präparat auch keine unangenehmen Nebenerscheinungen hervorruft, so hat es sich gleichwohl nur wenig wirksam gezeigt. Nach Corin (Le Scalpel 1895, 14. April) handelt es sich nicht darum, das Digitoxin in einer Lösung zu geben, sondern man muss auch Sorge tragen, dass das gelöste Digitoxin bei Berührung mit den Körpersäften nicht wieder unlöslich wird. Der Nichtbeachtung dieses Umstandes schreibt Corin die von manchen Forschern beobachtete Verschiedenheit der Wirkung des Digitoxins und des Digitaline crist. française zu. Eine Lösung,

1) Handelsber. von Gehe u. Co. 1895, Sept.

welche weder auf Zusatz von Wasser, noch mit physiologischer Kochsalzlösung oder Serum Niederschläge giebt, ist nach folgender Vorschrift herzustellen: Digitoxini 2—3 mg, Chloroformii 0,6 cc, Alcoholis (90°) 12 cc, Aquae destillat. q. s. ut f. 150 cc. Wenzel (Centralbl. f. inn. Med. 1895, Nr. 19) verabreicht das Digitoxin in Form von Klysmen. Durch diese Anwendungsweise können die Störungen von Seiten des Verdauungskanals sehr reducirt, ja fast gänzlich vermieden werden, gleichzeitig tritt die Herzwirkung des Digitoxins mächtig hervor. — Um die Dosirung des Digitoxins bequemer zu gestalten, hat E. Merck neuerdings auf Veranlassung von Unverricht Pastillen hergestellt, deren jede 1/4 mg Digitoxin, mit einem indifferenten Excipiens gemischt, enthält. Diese Pastillen sind in Wasser, dem die entsprechende Menge Alkohol zugesetzt ist, vollkommen löslich; die mittlere Dosis beträgt für ein Klysma zwei Stück dieser Pastillen [1]).

Ueber *Digitalinreactionen und den Nachweis des Digitoxins in Digitalispräparaten* berichtete C. C. Keller [2]). Die füher als „Digitalin" bezeichneten Präparate enthalten nach Schmiedeberg vier pharmakologisch wirksame Bestandtheile, nämlich: 1. Digitonin, ein den Saponinen nahestehendes Glykosid, spaltbar in Digitogenin, Dextrose und Galaktose. 2. Digitalin, ein in Wasser unlösliches, amorphes Glykosid, spaltbar in Digitaligenin, Traubenzucker und Digitalose. 3. Digitaleïn, ein in Wasser lösliches, krystallisirbares Glykosid, dessen Spaltungsproducte noch nicht näher untersucht sind und 4. Digitoxin, ein in Wasser schwer löslicher, krystallisirbarer, nicht glykosidartiger Bitterstoff, der bei Einwirkung verdünnter Säuren in das amorphe Toxiresin übergeht. Neben diesen 4 Körpern enthalten die Digitaline des Handels noch wechselnde Mengen harzartiger Zersetzungsproducte und Farbstoff. Die specifische Herzwirkung des Digitalis kommt nur dem Digitalin, Digitaleïn und dem Digitoxin zu, von denen das letztere ca. 6—10mal stärker als die beiden ersteren wirkt. Die mit den vier Stoffen von Keller ausgeführten Reactionen ergaben folgendes: In concentrirter Salzsäure löst sich Digitonin farblos, beim Erwärmen blassgelb, lila und schliesslich violett werdend, beim Verdünnen violettblau, weissliche Flöckchen abscheidend. Digitalin löst sich in HCl blassgelblichgrün, erwärmt gelb, dann orangegranatroth, schliesslich unter Trübung violettroth. Beim Verdünnen entfärbt sich die Lösung. Digitaleïn löst sich farblos, beim Erwärmen bräunlichgelb bis braun, die verdünnte Lösung ist grünlich, durch braune Flöckchen getrübt. Digitoxin löst sich farblos, beim Erwärmen grün bis bräunlichgrün, verdünnt grünlichgelb, getrübt. — In einem Uhrschälchen wurden die Stoffe mit conc. Schwefelsäure übergossen und mit einem Tropfen verd. Eisenchloridlösung, gesättigtem Bromwasser oder einer Spur Kaliumnitrat behandelt. Digitonin färbt sich mit Schwefels. gelb, dann

1) Geschäftsmittheilungen von E. Merck, 1895.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1895, Heft 11.

roth, auf Zusatz von $Fe_2Cl_6$ etc. schwach violett. Digitalin färbt sich mit Schwefels. orangegelb, rosenroth bis blutroth, auf Zusatz von $Fe_2Cl_6$ kirschroth, dann blauroth. Digitaleïn wird mit Schwefels. gelb, dann rothbraun; die hellröthliche Lösung wird auf Zusatz von $Fe_2Cl_6$ himbeerroth bis violett. Digitoxin wird mit $H_2SO_4$ tief schwarz; die hellbraune Lösung wird nach den Zusätzen dunkler. — Keller'sche Reaction. Die Substanz wird in 3—4 cc Eisessig gelöst; hierzu wird ein Tröpfchen verdünnter Eisenchloridlösung gefügt, sodass der Eisessig nur sehr schwach gelb gefärbt ist, worauf man das gleiche Vol. conc. Schwefelsäure so zufliessen lässt, dass eine Mischung der Flüssigkeiten nicht eintritt. An der Berührungsfläche bildet sich dann eine Farbenzone, die bei Digitonin schwach rosenroth, bald erblassend, bei Digitalin feurig carminroth ist, während sich hier der Eisessig gelb bis bräunlich färbt. Die Reaction ist sehr empfindlich. Digitaleïn giebt ebenfalls eine rothe aber schneller verblassende Zone. Digitoxin giebt eine schmutzig braunrothe Zone, während die oberste Schicht der Schwefelsäure braunroth wird und darüber ein blaues Band auftritt. In einem Infusum Digitalis lassen sich mit Hülfe der Keller'schen Reaction die Digitaliskörper leicht nachweisen, wenn man mit Alkohol und Chloroform ausschüttelt, abdunsten lässt etc. Zur quantitativen Bestimmung wurden 80 cc eines Digitalisinfuses (1 : 10) mit 30 cc Alkohol versetzt und im Scheidetrichter mit 50 cc, dann noch einmal mit 30 cc Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten Auszüge wurden abdestillirt, wobei ein brauner Firniss zurückblieb, der in 50 cc abs. Alkohol gelöst wurde. Die Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und ergab nach dem Verdunsten 0,034 g, d. h. 0,425 % der Fingerhutblätter an gelbem, firnissartigem Rückstande, der die obige rothe Zonenreaction gab. In dem ausgeschüttelten Digitalisinfusum fanden sich Digitalinkörper nur noch in Spuren.

Zum Nachweise der Digitalinkörper in Tinctura Digitalis versetzt man 20 cc der Tinktur mit 2 cc Bleiessig, filtrirt, fällt das Blei mit 1 cc verd. Schwefelsäure, schüttelt die Flüssigkeit im Scheidetrichter mit 10 cc Chloroform und 30 cc Wasser aus, verdunstet etc. wie oben. Ebenso verfährt man beim Nachweise des fragl. Körpers in Fluidextract. Das Nähere über die quantitative Bestimmung wolle man aus der Originalarbeit ersehen, welche mit Bemerkungen über den Gehalt der Digitalisblätter und des Infusums an Digitoxin, als dem wirksamsten Bestandtheil der Digitalis, wobei sich verschiedene neue Gesichtspuncte ergeben, schliesst.

J. Bredt und W. Posth [1]) haben den in der Wurzel von Inula Helenium vorkommenden Bitterstoff *Helenin* von neuem untersucht und als ein Lacton erkannt. Sie bezeichnen den Körper als *Alantolacton*. Dasselbe hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_2$, reagirt neutral und löst sich beim Erwärmen in Alkalien, indem

1) Liebig's Annal. d. Chem. 285, 349.

es in das Alkalisalz einer Oxysäure übergeht. Letztere wird beim Erwärmen auf ihren Schmelzpunct in das Lacton zurückverwandelt. Die freie Oxysäure, die Alantolsäure $C_{14}H_{20}\langle{}^{OH}_{COOH}$ erhält man durch Zersetzung der Salze mit verdünnter Salzsäure in der Kälte; sie schmilzt bei 94°.

*Oenanthotoxin* nennt Pohl eine aus Oenanthe crocata gewonnene, harzartige Substanz, $C_{17}H_{22}O_5$, welche sehr giftig ist und heftige Krämpfe, ähnlich wie Pikrotoxin, bewirkt. Das aus dem Wasserschierling, Cicuta virosa, von Pohl gewonnene Cicutoxin ist vielleicht mit obigem Körper identisch.

Ueber *Quassol, einen Begleiter des Quassins,* berichtete E. Merck[1]). Die Trennung des Quassols von dem Quassin stützt sich auf die grössere Löslichkeit der zuerst genannten Verbindung in Aether. Dasselbe bleibt daher, wenn das Rohquassin mit grösseren Mengen Aether behandelt wird, nach dem Abtreiben des Lösungsmittels als krystallinische, schwach gelb gefärbte und noch durch Quassin verunreinigte Masse zurück. Durch wiederholtes Auflösen nur der leichter löslichen Antheile in Aether konnte schliesslich ein Präparat erhalten werden, dessen physikalische Eigenschaften sich bei Wiederholung der oben angeführten Trennungsmethode nicht mehr änderten. Das Quassol krystallisirt in weissen Blättchen (aus Alkohol), welche in Aether und Chloroform mässig, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich sind; es beginnt bei 146° C. zu sintern und schmilzt bei 149—151° C. Das optische Drehungsvermögen, welches das erste Mal in einer Lösung von Aether und Chloroform, das zweite Mal nur in Chloroform bestimmt wurde, berechnete sich aus den gefundenen Daten für $\alpha_{[D]}$ zu —42,6 bezw. —46°. Das Quassol, welches selbst in der Wärme nicht von Aetznatron- oder Sodalösung aufgenommen wird, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine schwache Gelbfärbung Während conc. Salpetersäure scheinbar ohne Einwirkung bleibt, tritt bei Anwendung von rauchender Säure fast augenblicklich Lösung ein; auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine flockige Fällung ab, welche von Aether leicht aufgenommen wird und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gelbes Oel hinterbleibt. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt zunächst eine Gelbfärbung, welche nach einiger Zeit unter theilweiser Verharzung der Substanz ins Röthliche übergeht; wird dagegen eine geringe Menge Quassol zunächst in Chloroform gelöst und alsdann erst mit conc. Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt das Lösungsmittel nach wenigen Minuten eine schön burgunderrothe Färbung an. Das Quassol unterscheidet sich vom Quassin durch seine Geschmacklosigkeit; es enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches beim Erwärmen auf 100° C. entweicht. Unter der Annahme, dass im Quassol 1 Molekül Krystallwasser enthalten ist, ergiebt sich aus dem ermittelten Wassergehalt ein

1) Bericht 1895, Januar.

Molekulargewicht von etwa 580, das im Verein mit den bei der Analyse ermittelten Werthen zu der Formel $C_{40}H_{70}O$ bezw. $C_{40}H_{70}O + H_2O$ mit dem Molekulargewichte von 566 bezw. 584 führt.

Ueber eine *neue Reaction des Salicins* s. S. 410.

## VII. Farbstoffe.

(Natürliche und künstliche.)

*Methylenblau.* Der *Chlorgehalt des Methylenblau-Chlorhydrats* kann nach W. Lenz[1]) nicht direct mittels Silberlösung, sondern erst nach Zerstörung der Farbbase bestimmt werden. Das fein zerriebene Methylenblau-Chlorhydrat wird zu dem Zwecke mit chlorfreier Natronlauge zum dünnen Brei angerührt und gepulvertes Kaliumpermanganat so lange in kleinen Antheilen zugesetzt und einwirken gelassen, bis nur noch die Permanganatfarbe zu erkennen ist; dann wird in bekannter Weise das Chlor titrirt. Lässt man das Permanganat in verdünnter, wässriger, alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur tagelang einwirken, so kann man in der erzielten Lösung den Schwefelgehalt des Methylenblaus bestimmen.

*Pyoktaninum.* Auf Veranlassung von Dinckler hat Merck neuerdings eine Verbindung des Pyoktanins mit Quecksilber hergestellt, die sich sehr gut bewährt haben soll. Dieses Pyoktaninquecksilber ist ein blauviolettes Pulver, das dem Pyoktanin gleicht, jedoch einen weit schwächeren Metallglanz besitzt; es ist in Wasser nur wenig löslich, ganz unlöslich in Alkohol und Aether; der Quecksilbergehalt beträgt im Mittel 16 % [2]).

In der Fortsetzung früherer Untersuchungen berichten E. Schunck und L. Marchlewski[3]) über die *Chemie des Chlorophylls.* Als die wichtigsten Abbauproducte des Chlorophylls wurden bereits früher das Phylloxanthin, das Phyllocyanin und das Phyllotaonin nachgewiesen. Letzterem kommt die Formel $C_{40}H_{40}N_6O_6$ zu. Phyllotaonin und Chlorophyll stehen in naher Beziehung zum Pyrrol. Erhitzt man Phyllotaonin in einem Reagircylinder und lässt die entwickelten Dämpfe über einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan streichen, so färbt sich letzterer nach und nach intensiv carminroth. Das Verhalten deutet auf Beziehungen zwischen dem Chlorophyll und dem Blutfarbstoff, denn Hämatoporphyrin entwickelt nach Nencki und Sieber ebenfalls Dämpfe, die den Fichtenspan röthen und nach Pyrrol riechen. Die Verfasser wenden sich dann gegen die Mittheilungen von Étard, welcher vier verschiedene Chlorophylle dargestellt haben will und auf Grund dessen die Einheitlichkeit des grünen Farbstoffes der Pflanze in Abrede stellt. Speciell wollte er sie aus Luzernblättern

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 39. 2) Bericht von E. Merck 1895, Januar. 3) Liebig's Annal. d. Chem. 1895, 288, 209.

erhalten haben. Schunck und Marchlewski haben die Versuche wiederholt, müssen aber an der Einheitlichkeit des Chlorophylls festhalten.

Die unter den Namen Etiolin, Chlorophyllgelb, Xanthin, Anthoxanthin, Luteïn, Xanthophyll, Chrysophyll, Phylloxanthin, Lipoxanthin, Phycoxanthin, Erythrophyll, Carotin, Solanorubin, Haematochrom, Chlororufin, Bacteriopurpurin, Haemoluteïn, Vitellorubin beschriebenen gelben, gelbrothen bis tiefmennigrothen Pflanzen- und Thierfarbstoffe müssen nach Ritter Schrötter-Kristelli[1]), wenn auch nicht als völlig identisch, so doch als einer homologen Reihe angehörig aufgefasst werden. Die meisten dieser Farbstoffe verhalten sich chemisch und spectroskopisch vollständig gleich, die geringen Unterschiede erklären sich durch die Verwendung von unreinem Material und besonders dadurch, dass diese so leicht durch Licht und Sauerstoff zersetzbaren Farbstoffe in verschiedenen, nur schwer fixirbaren Oxydationsstufen untersucht wurden. Die Farbstoffe zeigen die Eigenschaften, wie sie Immendorf für das *Carotin* zusammengefasst hat, und wovon das stete Gebundensein des Farbstoffs an fettartige Körper, die Unlöslichkeit in Wasser, Blaufärbung in concentrirter Schwefelsäure, Absorption des violetten Endes des Spectrums, mangelnde Fluorescenz, sowie leichte Zersetzlichkeit durch Licht und Sauerstoff die am meisten charakteristischen sind. Zur Vereinfachung der Nomenclatur schlägt Verfasser für diese Reihe von Farbstoffen den Namen Lipoxanthin-Reihe vor. Die Lipoxanthine sind im Pflanzen- und Thierreiche sehr weit verbreitete Farbstoffe. Das Lipoxanthin muss als ein terpenartiger Körper aufgefasst werden, der lebhaft Sauerstoff anzieht, ohne aber dabei selbst zerstört zu werden, so lange die Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas intact ist; wir haben es also mit einem Farbstoff zu thun, der, so lange er in der lebenden Pflanzenzelle sich findet, wirklich die Rolle eines Sauerstoffträgers und Ueberträgers zu spielen scheint.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der *Bildung blauer und violetter Farbstoffe in Pflanzentheilen* lieferte C. Nienhaus[2]). Früchte, welche wir schwarz nennen, verdanken ihr Aussehen violetten Farbstoffen. Dieselben finden sich ausschliesslich in der oder den der Cuticula anliegenden Gewebeschichten der Oberhaut der Früchte. Der Fruchtinhalt ist nicht violett gefärbt. Derselbe bleibt grünlich bei Abwesenheit sauer reagirender Inhaltsstoffe oder er wird roth bei Vorhandensein saurer Reaction. Der violette Farbstoff zerfällt unter Einwirkung einer Säure (ausgenommen Salpetersäure) in Blumenroth, welches in angesäuertem Wasser löslich ist, während die Base an die Säure tritt. Lösungen des Blumenroths werden durch Eisensalze, Natriumphosphat, Natriumbicarbonat und carbaminsaures Ammonium violett, durch Ammoniak sowie die Hydroxyde und Carbonate der Alkalien in den

1) Naturw. Rundschau 1895, 244.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 1.

meisten Fällen grün gefärbt. Da das Blumenroth nur in den äusseren Gewebeschichten der Fruchthaut oder in dem zarten lockeren Gewebe der Blumenblätter violette Färbung annimmt und da die Intensität der Färbung von aussen nach innen zu abnimmt, müssen die Bestandtheile der Luft als mitwirkend bei der Bildung violetter Farbstoffe angesehen werden. Beim Trocknen gewisser rother Blumenblätter an der Luft tritt Blau- oder Violettfärbung ein, sobald die Luft ammoniakhaltig ist; andererseits wird das Blumenroth einiger Früchte, deren Inhalt nicht sauer reagirt, durch den Kohlensäuregehalt der Luft in Violett übergeführt.

## VIII. Eiweissstoffe und Fermente.

*Albumen Ovi siccum.* Um den dem Albumin stets anhaftenden animalischen Geruch zu verdecken, setzen die Fabrikanten nicht selten vor dem Trocknen eine geringe Menge Essigsäure hinzu. Spuren davon sind in der trocknen Waare durch die schwach saure Reaction nachweisbar, machen sich auch mitunter durch den Geruch noch bemerkbar [1]).

Hugo Schrötter [2]) fasst die Resultate seiner *Untersuchungen über Albumosen* wie folgt zusammen: Die von Kühne vorgeschlagene Differenzialreaction von Albumosen und Peptonen (Fällbarkeit bezw. Nichtfällbarkeit durch Ammonsulfat) ist nicht mehr aufrecht zu erhalten. Die Albumosen unterscheiden sich von den Peptonen durch ihren grösseren Gehalt an Stickstoff und ihr höheres Molekulargewicht. Albumosen sind schwefelhaltig, Peptone schwefelfrei. Bei der Einwirkung von Säuren ist die Umwandlung von Albumin in Pepton eine directe (nicht Albumosen als Zwischenstufe), die Albumosen werden bei der Einwirkung von Säuren grösstentheils zersetzt und bilden kein oder nur wenig Pepton. Die Beantwortung der Frage, ob das Pepton noch als richtiger Eiweisskörper anzusehen ist, kann wohl nur durch Fütterungsversuche beantwortet werden.

Ueber das *Eisen in diätetischer Hinsicht;* von R. Kobert [3]). Verf. unterscheidet drei Gruppen diätetischer Eisenmittel: vegetabilische, animalische und künstlich dargestellte, und bespricht die seither dargestellten Eisenpräparate, deren Darstellung und Werth. Auf die Abhandlung sei an dieser Stelle besonders hingewiesen, desgleichen auf die Berichte über die Verhandlungen betr. *Eisentherapie* auf dem 13. Congress für innere Medicin (April 1895) [4]).

Das *Eisenalbuminat Marfori* stellten Dohme und Schlotterbeck [5]) zum Zwecke vergleichender Untersuchungen auf folgende

1) Pharm. Centralh. 1895, 167. 2) Monatsh. f. Chem. 1895, 609. 3) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, No. 28 u. 29; ausführlicher Auszug in Pharm. Centralh. 1895, 265. 4) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895 (Beil. 77); Deutsch. Med. Ztg. 1895, 370; Auszug auch in Pharm. Centralh. 1895, 269; Apoth. Ztg. 1895, 257. 5) Pharm. Rundsch. New-York 1895, No. 8.

Weise her: 40 g trocknes Eiweiss wurden in 250 cc destillirten Wassers gelöst, der Flüssigkeit 50 cc einer 5 %igen Pottaschelösung zugefügt und tüchtig umgeschüttelt. Nach einigen Minuten der Ruhe bildete die Mischung eine gelatinöse, gelbliche Masse. Dieselbe wurde durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser von überschüssigem Alkali befreit und dann auf dem Wasserbade wieder vollständig verflüssigt. Was nach 7stündigem Erhitzen noch nicht flüssig war, wurde durch Filtration der heissen Flüssigkeit entfernt. Das Filtrat wurde mit 1500 cc destillirten Wassers verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Hierdurch entstand ein weisser flockiger Niederschlag von schwefelwasserstoffartigem Geruch, welcher erst durch Dekanthiren und dann auf dem Trichter gut ausgewaschen wurde. Die so erhaltene Masse füllte man mit ein wenig Wasser in eine Flasche und brachte sie durch starkes Ammoniak in Lösung, welche mit soviel von einer frisch bereiteten Lösung von Ammon. Ferro-tartaricum versetzt wurde, dass auf je 10 g des in Arbeit genommenen Eiweisses 1 g des Eisensalzes in Wechselwirkung trat. Die auf solche Weise erhaltene dunkelrothbraune Flüssigkeit wurde dann eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen filtrirt, mit Wasser verdünnt und die Eiseneiweissverbindung durch verdünnte Essigsäure ausgefällt. Man fügt hierbei soviel Essigsäure zu, bis der sich bildende Niederschlag anfängt, wieder in Lösung zu gehen. Ein etwaiger Ueberschuss wurde durch Ammoniak neutralisirt. Der so erhaltene Niederschlag bestand aus Eisenalbuminat, während das nicht mit Eiweiss verbundene Eisen in Lösung geblieben war. Nach sorgfältigem Waschen des Niederschlages mit destillirtem Wasser wurde derselbe wiederum in Ammoniak gelöst und durch sorgfältige Neutralisation mittels Salzsäure nochmals gefällt. Das Präcipitat wurde gewaschen, getrocknet und gepulvert und zeigte einen Eisengehalt von ca. 8,5 %. Man muss bei der Darstellung solcher Eisenverbindungen darauf achten, dass die Niederschläge nur aus stark verdünnten Lösungen gewonnen werden, im anderen Falle erhält man hellfarbige eisenarme Verbindungen, denn in concentrirter Lösung zersetzen sich dieselben nach Zusatz von Säure. Aus diesem Umstande lässt sich die Verschiedenheit des Gehaltes der Albuminate erklären. Das von Dohme und Schlotterbeck auf die beschriebene Weise dargestellte Präparat war von braunrother Farbe, etwas dunkler als Ferratin, aber gerade so leicht in alkalischen Flüssigkeiten löslich wie dieses. Durch Säuren wird es aus solchen Lösungen wieder gefällt. Wenn man zu einer ammoniakalischen Lösung des Präparates einen Tropfen Ferrocyankalium hinzufügt und mit Salzsäure versetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag (von Eiweiss), während die darüber stehende Lösung sich erst grün und später blau färbt. Ferratin verhält sich genau ebenso. Man hat behauptet, dass Ferratin durch Schwefelwasserstoff nur langsam zersetzt würde. Nach den Versuchen der Verfasser ist dies nicht der Fall. Das Ferratin wurde im Gegentheil

beinahe schneller durch Schwefelammonium angegriffen als Marfori's Ferrum albuminatum. Auch in Bezug auf das Verhalten der beiden Präparate allen übrigen Reagentien gegenüber haben sich so gleichartige Resultate ergeben, dass es wohl gerechtfertigt erscheint, Ferratin als Ferrum albuminatum anzusprechen. Eine Vorschrift zu einem trockenen Eisenalbuminate von stets gleichbleibendem Gehalte hoffen die Verfasser später geben zu können.

G. Kottmayer[1]) hat *Dahmen's Hämalbumin* und *Hommel's Hämatogen untersucht.* Nach diesen Untersuchungen hält Kottmayer das Hämalbumin für nichts anderes, als ein unvollständig verdautes Blut, das neben Pepton noch bedeutende Mengen Acidalbumin, nicht aber 95,4 % Eiweissstoffe „in verdautem Zustande" enthält. Die Darstellungsvorschriften, nach denen jeder Apotheker in der Lage sein würde, beide Mittel selbst herzustellen, sind nach Kottmayer folgende: Peptonfreies Hämalbumin gewinnt man durch Einrühren einer Mischung von 50—55 cc officineller concentrirter Salzsäure und einer gleichen Menge Wasser in 1 kg defibrinirten Blutes, das dann sofort in kochendem Wasser klar löslich wird. Nach einstündigem Stehen resultirt eine schwarze zerreibliche Gallerte, die mit den Händen zerkleinert bei ca. 50° zu trocknen ist. Peptonhaltiges Hämalbumin wird erhalten, wenn man vor dem Salzsäurezusatz pro 1 kg Blut 5,0—10,0 Pepsin, in 50 Wasser gelöst, dem Blute zumischt. Nach dem Salzsäurezusatz lässt man bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Stunden stehen und trocknet dann in dünner Schicht bei ca. 50—60°. Beide Präparate sollen in Aussehen, Löslichkeit und chemischem Verhalten dem Hämalbumin Dahmen völlig gleichen, bis auf die makroskopisch darin wahrnehmbaren Krystalle, welche Kottmayer für Chlorkalium anspricht, welche aber in Wirklichkeit wohl ein den natürlichen Blutsalzen nachgebildetes Salzgemisch sein dürften. Aus einem Kilo Blut gewinnt Kottmayer auf diese Weise 200 Hämalbumin. Ein reineres und weniger stark nach Blut riechendes Präparat erhält man nach Kottmayer, indem man defibrinirtes Blut mit 1/3 seines Volums Aether gut durchschüttelt und in verschlossener Flasche mehrere Tage stehen lässt. Man trennt dann die klar abgesetzte Flüssigkeit von den zusammen mit dem überschüssigen Aether oben schwimmenden Gerinnseln, dampft den Aether im Vacuum bei ca. 20—30° ab und verfährt mit dem Rückstand, wie bei der Verarbeitung ungereinigten Blutes angegeben. Dampft man diesen von Aether befreiten Rückstand auf 3/4 seines Volums ein und versetzt ihn mit 30 % seines Gewichtes reinem Glycerin und 10—12 % Cognac, so erhält man nach Kottmayer ein dem Hämatogen Hommel's gleichwerthiges Product.

Die *Untersuchung des Hämalbumins und seine Verwendung zu Handverkaufsartikeln;* von Max Dahmen[2]). Verf. giebt nachstehende Vorschrift zur *Herstellung des Liquor Hämalbumini* an:

1) Pharm. Post 1894, No. 5 u. 1895, No. 9; Apoth. Ztg 1895, 289.
2) Pharm. Ztg. 1895, 44; Pharm. Centralh. 1895, 731.

40 g Hämalbumin Dahmen werden mit 900 cc Wasser unter Umrühren eine Stunde lang gekocht (ein Coaguliren der Albuminate ist nicht zu befürchten, dasselbe erfolgt erst bei Temperaturen über 100°); die Lösung wird nach Ergänzung des verdampften Wassers durch Watte filtrirt und nach dem Erkalten mit 5 % Alkohol[1]) vermischt. Als Geschmacksverbesserungsmittel werden 60 g Zuckersirup sowie 13,3 Pomeranzenschalentinctur und 6,6 zusammengesetzte Chinatinctur zugesetzt. Der fertige Liquor soll 4 % Eisen enthalten; die Reaction ist sauer. Die Aufbewahrung soll an einem kühlen Orte erfolgen. (Die vorstehenden Zahlenangaben lassen insofern zu wünschen übrig, als das Endproduct über 1000 g beträgt, der Liquor demnach noch nicht einmal 4 % Hämalbumin, und also noch viel weniger 4 % Eisen enthält.

*Verfahren zur Darstellung von rein schmeckendem, flüssigen Hämoglobin.* D. R.-P. No. 81391 für Hommel in Zürich. Frisches defibrinirtes Thierblut oder die beim Centrifugiren sich abscheidenden Blutkörperchen werden zunächst, ohne jede Erwärmung, möglichst entgast und dann unter Wasserzusatz und Beigabe flüchtiger, fäulnisswidriger Substanzen (Kreosot, Alkohol) im Vacuum bei 30—40° wiederholt eingeengt. Auf diese Weise gelingt es, das Hämoglobin ohne Zersetzung zu lösen und eine von Desinfectionsmitteln freie Lösung zu erhalten.

*Hämol und Hämogallol.* Das Hämol geht mit Zink eine Verbindung ein, das sogenannte Zinkhämol. In ähnlicher Weise verhält sich das Hämol auch zu anderen Metallen, und zwar sind ausser dem Zinkhämol von E. Merck[2]) noch dargestellt worden: Kupferhämol, Eisenhämol, Quecksilberjodhämol, Jod- und Bromhämol. Diese Metallhämole sind Metallhämoglobine, welche nicht aus krystallisirtem Hämoglobin, sondern aus von Stromata durch Kohlensäure möglichst befreiter Rinderblutlösung gewonnen sind. Ihr Metallgehalt steht dem der reinen Metallhämoglobine nicht nach. In therapeutischer Beziehung sind die Metallhämoglobine äusserst mild wirkende Vertreter der betreffenden Metalle. Zincohaemolum (Haemolum zincatum). Das chocoladebraune Zinkhämol besitzt zwar noch das Spectrum des Oxyhämoglobins, aber nicht dessen Löslichkeit in Wasser. Es lösst sich in verdünnten Alkalien, sowie in allen organischen Ammoniumsalzen mit schön rother Farbe und kann durch Verdünnung und Neutralisation der Lösungen wieder gewonnen werden, behält aber seinen Zinkgehalt constant bei, der letztere beträgt 1,01 %. Das Zinkhämol ist fast geschmacklos und verdient als sehr mildes Zinkpräparat den Vorzug vor Zincum valerianicum und anderen zur Resorption bestimmten Zinkpräparaten. Es empfiehlt sich besonders als mildes Antidiarrhoicum und in gewissen Fällen von Chlorose. Die Dosis des Zinkhämols ist täglich dreimal 0,5 g (mit 0,1 g Pulvis aro-

---

1) In der Veröffentlichung heisst es ohne Angabe einer Gewichtsmenge: „nach dem Erkalten mit 5 % Alkohol gemischt“, was wohl ein Druckfehler sein dürfte. 2) Ber. 1895, Jan.

maticus gemischt. — **Cuprohaemolum** (Haemolum cupratum). Dunkel chocoladebraunes Pulver, das nach Klemptner in seinem chemischen Verhalten dem Zinkhämol sehr ähnlich ist. Charakteristisch für das Kupferhämol ist folgende Reaction: Das Präparat wird in Wasser gelöst, das durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammon alkalisch gemacht worden ist. Schüttelt man nach dem sofortigen Filtriren mit Luft und spectroskopirt sogleich, so nimmt man ein prächtiges Oxyhämoglobinspectrum wahr. Der Gehalt des Kupferhämols $C_{648}H_{1030}N_{173}FeCu_5S_2O_{177}$ an metallischem Kupfer beträgt 2 %. Das Kupferhämol enthält das Kupfer in nicht ätzender Form, organisch gebunden, und dürfte daher besser vertragen werden als alle Kupferpräparate der Pharmakopöen. Bekanntlich ist besonders in neuerer Zeit der Kupfertherapie (Cholera, Ruhr, Durchfall, Tuberkulose, Anämie, Scrophulose) ein weites Feld eröffnet worden. Bei allen diesen Krankheiten wird sich der Gebrauch des Kupferhämols als der mildesten der bisher bekannten Kupferverbindungen empfehlen. Die Dosis des Kupferhämols ist dreimal täglich 0,1—0,5 g. — **Ferrohaemolum** (Haemolum ferratum). Braunes Pulver, das sich Lösungsmitteln gegenüber ähnlich verhält, wie die beiden obigen Körper. In diesem vom theoretischen Standpunct aus nicht uninteressanten Körper ist nach Kobert das Eisen in zweierlei Form enthalten: der eine Theil des Metalls ist ganz fest gebunden und daher für Reagentien erst nach Zerstörung der Verbindung zugängig; der andere Theil des Eisens ist ebenfalls organisch gebunden, und zwar auch noch so fest, dass Ammoniak ihn nicht ausfällt. Die Dosis des Ferrohämols ist 0,5 g dreimal täglich kurz vor dem Essen. Eisenhämol wird nach einem E. Merck in Darmstadt patentirten Verfahren (D. R.-P. No. 83532) auf folgende Weise hergestellt: Eine 5%ige von den Blutkörperchenhüllen befreite Blutlösung wird mit einer möglichst neutralen, verdünnten Eisenoxydsalzlösung in solcher Menge versetzt, dass auf 1 l Blut ca. 4,5 g Eisen entfallen. Man neutralisirt bei niedriger Temperatur die sauer gewordene Mischung mit verdünnter Sodalösung, wäscht den entstandenen braunen Niederschlag gut aus, presst ab und trocknet bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur. Das Eisenhämol ist ein braunes, fast geschmackloses Pulver, löst sich in sehr verdünntem Ammoniak mit schön rother Farbe und enthält ca. 3 % Eisen in gebundener Form. — **Haemolum hydrargyrojodatum**. Braunrothes Pulver, das 12,35 % metallisches Quecksilber und 28,68 % Jod enthält. Dieses neue Antisyphiliticum ist frei von allen unangenehmen oder deletären Nebenwirkungen. Es ist zugleich das erste Präparat, welches Jod und Quecksilber zusammen mit Eisen enthält und neben specifischen Heilwirkungen auch eine tonisirende, den allgemeinen Kräftezustand hebende Wirkung entfaltet. Das Ferrum jodatum erreicht dasselbe nicht annähernd und ist ausserdem weniger haltbar als das Haemolum hydr.-jodatum. — **Haemolum jodatum**. Jodgehalt 16,60 %. **Haemolum bromatum**. Bromgehalt 2,7 %. Die beiden

letzteren Verbindungen sind als Ersatzmittel für die gebräuchlichen, innerlich verabreichten Jod- und Brompräparate in Aussicht genommen. Bis jetzt hat sich Bromhämol bei Epilepsie gut bewährt.

Die unter dem Namen *„Ferratine"* von Boehringer u. Söhne in den Handel gebrachte sog. „Eisenverbindung der Nahrungsmittel" ist von J. de Groot[1]) einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. de Groot kommt dabei zu folgendem Schluss: Ferratin ist eine schwach saure, zu den Eisenalbuminaten gehörende Verbindung von Eisen und Eiweiss, welche ungefähr 6 % Eisen enthält und fast unlöslich ist in Wasser, aber löslich in Alkalien. Es ist nicht wahr, dass Ferratin die Eiseneiweissverbindung ist, welche in den Nahrungsmitteln vorkommt. Es ist vielmehr gleich zu stellen mit dem nach Vorschrift des Verfassers dargestellten und dialysirten Eisenalbuminat, mit welchem es in chemischer Beziehung übereinstimmt. Beide Eisenalbuminate sind organische Eisenverbindungen, welche sich in mancher Hinsicht dem Hämatogen Bunge's nähern, aber in anderer Hinsicht davon verschieden sind. Sie nehmen eine Stelle ein zwischen den Eisensalzen und den natürlichen, in Pflanzen und Thieren vorkommenden Eisenverbindungen.

*Cupratin* nennt Filehne[2]) eine dem Ferratin ähnlich hergestellte Kupfereiweissverbindung.

Ueber die *Reduction alkalischer Kupferlösungen durch Eiweisskörper* hat E. Drechsel[3]) berichtet. Bei Anstellung der Biuretreaction mit Eiweisskörpern findet bekanntlich in der Siedehitze eine geringe Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul statt, welches aber in der Flüssigkeit gelöst bleibt und erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ferricyankalium darin nachgewiesen werden kann. Drechsel hat nun gefunden, dass die Reduction auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, aber nur langsam. Die rothe, die sog. Biuretreaction hervorbringende Kupferverbindung konnte Drechsel aus ihrer concentrirten wässerigen Lösung durch Kalihydrat als dunkelrothen, gelatinösen Niederschlag abscheiden, doch ist die Fällung keine ganz vollständige. Auf Grund verschiedener Versuche kommt Drechsel vielmehr zu dem Resultat, dass sich noch nach Jahr und Tag in der Flüssigkeit Reductionsvorgänge abspielen. Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass wenigstens die angewandten Eiweisskörper (Pepton und Deuteroalbumose) im Stande sind, Kupferoxyd in alkalischer Lösung selbst bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu reduciren, und dass dabei Substanzen entstehen können, welche Kupferoxydul in alkalischer Lösung zu halten vermögen. Aus diesen Versuchen aber auf das Vorhandensein einer Kohlehydratgruppe, oder doch einer Gruppe, die ein Kohlehydrat liefern kann, im Eiweiss-

1) Pharm. Weekbl. 1895, Juni 1. 2) D. med. Wochenschr. 1895, 300. 3) Zeitschr. f. phys. Chem. 1895, XXI. Heft 1.

molekül schliessen zu wollen, erscheint Drechsel jetzt noch verfrüht, denn es sind genug Substanzen bekannt, welche Fehling-sche Lösung reduciren und doch keine Kohlehydrate sind. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage müssen noch weitere Versuche angestellt und vor Allem muss die Reindarstellung der reducirenden Substanz angestrebt werden.

*Kupferalbuminsäure.* L. Schwarz[1]) hat eine der Ferrialbuminsäure (Ferrialbumin) analoge Kupferverbindung hergestellt und auf ihre physiologische Wirksamkeit untersucht. Aus einer Lösung von Alkalialbuminat wird durch Essigsäure die als Albuminsäure bezeichnete eiweissartige Substanz gefällt; diese wird in Natronlauge gelöst und mit essigsaurem Kupfer versetzt. Die so entstehende alkalische Kupferalbuminatlösung, die eine blauviolette Farbe zeigt, wird mindestens einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird mittels Essigsäure die Kupferverbindung ausgefällt und so lange auf dem Filter gewaschen, bis das Waschwasser keine Kupferreaction mit Schwefelwasserstoff mehr zeigt. Während nämlich der Niederschlag aus der organischen Kupferverbindung besteht, welche, da sie das Kupfer als Kupferoxyd enthält, Cuprialbuminsäure genannt werden kann, geht alles überschüssige, nicht fest gebundene Kupfer in das Filtrat über. Der Niederschlag wird schliesslich durch vorsichtiges Zutropfen von Natronlauge in vollkommen neutrale Lösung gebracht. Die neue Kupferverbindung enthält das Kupfer, ebenso wie das Ferratin das Eisen, in Art einer organischen Bindung. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff erfolgt durch Reduction der Cupriverbindung zu der Cuproverbindung ein Farbenwechsel, die dunkelbraune Lösung bekommt einen braunrothen Farbenton, aber sie bleibt vollkommen klar. Die Schwarzfärbung und Trübung durch Bildung von Schwefelkupfer tritt erst nach mehreren Stunden ein. Ueber Schwefelsäure getrocknet liefert das Präparat eine amorphe, blättrige, schwarzbraune Masse, die sich in verdünnten Alkalien, sowie in Ammoniak leicht und vollständig auflöst. Durch verdünnte Säuren wird aus diesen Lösungen die Cuprialbuminsäure ausgefällt. Das Präparat enthält im Maximum einen Kupferoxydgehalt von 6 %. Die damit angestellten Thierversuche ergaben, dass das Präparat eine ähnliche Eigenschaft besitzt, wie das weinsaure Kupferoxydnatrium, nämlich die, ohne eine locale Aetzung und ohne Gerinnung des Blutes zu verursachen, sich im Organismus verbreiten zu können und hier die physiologischen Wirkungen des Kupfers auszulösen. (Vielleicht dürfte die neuerdings erfolgreich angewendete Behandlung der Chlorose durch Kupfer durch eine lösliche Eiweissverbindung desselben gefördert werden).

*Carniferrin.* Unter dieser Bezeichnung bringen die Höchster

---

1) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. 1895, XXXV, 6; Apoth. Ztg 1895, 591.

Farbwerke die nach D. R.-P. 77136 dargestellte resorbirbare Eisenverbindung der Phosphorfleischsäure mit 30 % Eisengehalt in den Handel bringen (s. Jahresber. 1894, 555). Das Carniferrin bildet ein geschmackloses, in verdünnten Säuren und Alkalien lösliches Pulver. Dosis 0,5 g, für Kinder 0,2—0,3 g täglich.

Die *Pepsine des amerikanischen Marktes* hat H. W. Snow[1]) untersucht.

*Strauss-Pepsin.* Von Buenos-Ayres aus hat man als Material zur Pepsinfabrication Straussen-Kröpfe angeboten, welche den Begleitschreiben nach ein äusserst wirksames Pepsin liefern sollen. Die Muster bestehen aus harten, bräunlichen Stückchen ohne Geruch und Geschmack und sind leicht zerreiblich zu einem Pulver von heller graubrauner Farbe. Zur Bestimmung der Verdauungskraft des Präparats wurde 1 g des Pulvers mit 9 g Milchzucker gemischt und von dem Gemisch 0,1, 0,2, 0,5, 1 und 2 g mit je 5 g fein vertheiltem Eiweiss, 50 g Wasser von 50° und 5 Tropfen Salzsäure in einem Stöpselglase eine Stunde lang bei 45° stehen gelassen. Es erfolgte bei keiner der fünf Proben Lösung von Eiweiss, ebensowenig nach 18 Stunden langem Stehen[2]).

Ueber die *Einwirkung verschiedener Säuren bei der Pepsinverdauung* berichtet M. Hahn[3]). Für den Ersatz der Salzsäure in der Magenverdauung ist am besten die Phosphorsäure geeignet, denn, wenn sie auch bei der Eiweisslösung mässige Resultate gab, so zeigt sie den festen Eiweisskörpern gegenüber doch eine bemerkenswerthe Verdauungskraft.

Zur Gewinnung vergleichender Resultate über die *Verdauungskraft verschiedener Pepsine sowie über die Einwirkung von Säuren und von Alkaloïden auf diese*, stellte A. Wróblewski[4]) Versuche an. Als Verdauungsobject diente mit Carminsäure gefärbtes Fibrin, welches in Gegenwart von Salz-, Phosphor-, Salpeter-, Schwefel-, Oxal-, Essig-, Ameisen-, Milch-, Paramilch-, Wein-, Citronen- und Apfelsäure verdaut wurde. Alle Säuren wurden mit $^1/_{20}$ N. Kalilauge bei Anwendung von Lackmustinctur als Indicator als $^1/_{20}$ N. angefertigt. In 13 gleichweite Probiergläschen wurden je 10 cc von jeder Säure und in ein Gläschen, welches zur Kontrole dienen sollte, 10 cc dest. Wasser eingegossen, ausserdem wurden in jedes Gefäss gleiche Mengen (ca. 1 cc) von nach Grützner vorbereitetem, ausgewaschenen und in Wasser gequollenen Carminfibrin und dazu je 1 cc Pepsin gegeben. Alle Proben wurden von Zeit zu Zeit geschüttelt und bei gewöhnlicher Temperatur der Verdauung überlassen. Die Versuche ergaben: 1. dass Rinder-, Hunde- und Schweinepepsin sich in Gegenwart verschiedener Säuren verschieden verhalten, demnach von einander verschieden sind; 2. dass die zwölf angewen-

1) The Pharmaceutical Era 1895, Vol. XIV, No. 65. 170. 2) Apoth. Ztg 1895, 144. 3) Virchow's Ann. 137, 3. 4) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1895, Heft 1.

deten Säuren in Bezug auf ihre Beförderung der Verdauung sich nicht ihrer Stärke nach ordnen und 3. dass beim Vergleiche der aequivalenten Säurelösungen die Oxalsäure am günstigsten bei der peptischen Verdauung wirkt und dass dann erst die Salzsäure folgt. Um die *Einwirkung des Coffeïns auf die Verdauung* zu prüfen, wurde coagulirtes Eiweiss, ebenso wie Kuhcaseïn und Trypsin dem Einflusse von Pepsin und Salzsäure unter Zusatz von salzsaurem wie citronensaurem Coffeïn unterworfen. Es stellte sich dabei die beachtenswerthe Thatsache heraus, dass wir 4. im Coffeïn ein verdauungsbeförderndes Mittel haben, was insofern besonders bemerkenswerth ist, als die meisten bisherigen Litteraturangaben dahin gehen, dass die Thee- und Kaffeeabkochungen bei der Pepsinverdauung hemmend wirken. Theobromin wirkt ebenfalls verdauungsbefördernd, aber schwächer als Coffeïn. — Von Alkaloïden wurden zu analogen Versuchen Codeïn, Coniin, Chinin, Strychnin, Narceïn, Atropin, Morphin und Veratrin verwendet und zwar mit dem Resultate, dass durch alle die Pepsinverdauung mehr oder weniger gehemmt wird.

Eine *Verfälschung des Peptons des Handels mit Milchzucker*, der demselben zu 30—35 % beigemischt war, wies Hugounencq [1]) mittels Fehling'scher Lösung, oder essigsaurem Natron und salzsaurem Phenylhydrazin nach. Das erhaltene Osazon hatte den Schmelzpunct 205°, so dass man an Zusatz von Glykose denken konnte; da aber keine alkoholische Gährung eintrat und sich das Osazon in heissem Wasser löste, so war Milchzucker erwiesen. Bestätigt wurde dies durch die werthvolle Reaction von Rübener, die man ausführt, indem man eine verdünnte Lactoselösung in der Wärme mit neutralem essigsauren Blei sättigt und noch heiss tropfenweise Ammoniakflüssigkeit einfallen lässt, wodurch die Färbung von Braun in Orange und schliesslich in Roth übergeht. Die untersuchten Peptone gaben nach Kjeldahl einen Stickstoffgehalt von 8,34 %, während gute Sorten 12,72 % Stickstoff enthalten. Um die Art des Zuckers sicher als Milchzucker zu charakterisiren, schlägt Ruizand vor, die Lactose durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zu hydratisiren und nach der üblichen Methode die Osazone der Glykose und Galactose darzustellen. Bekanntlich ist ja das Phenylglykosazon in heissem Wasser unlöslich und bleibt auf dem Filter zurück, während das Phenylgalactosazon in's Filtrat übergeht und beim Erkalten auskrystallisirt. Man wäscht es auf dem Filter mit kaltem Wasser aus, krystallisirt es einmal aus heissem Wasser um und bestimmt den Schmelzpunct, der zwischen 188 und 191° liegen muss. Lactose und Glykose lassen sich auch leicht durch neutrales Kupferacetat nachweisen, welches in der Hitze durch Glykose reducirt wird, nicht aber durch Lactose.

Nach Gehe u. Co.[2]) bringt man sogar Dextrin ohne jeden anderen Zusatz für Pepton an den Markt.

1) Journ. de Pharm. et de Chem. 1895, 177. 2) Handelsber. 1895, Sept.

*Ferrum peptonatum liquidum.* Zu einer haltbaren Lösung von Eisenpepton werden folgende Vorschriften veröffentlicht[1]). I. Man löst 5 g trockenes Pepton in einer Mischung von 50 g Glycerin und 50 g destillirten oder irgend eines aromatischen Wassers. Aqua amygd. amar. soll sich besonders gut dazu eignen. Dieser Lösung fügt man 6 g Liquor Ferri sesquichlorati (1,26 spec. Gew.) und 25 g Wasser hinzu, filtrirt, wenn es nöthig ist und stellt an kühlem Ort bei Seite. Nach dem Zufügen des überschüssigen Eisenchlorides kann man auch der Mischung Ammoniak bis zum Eintreten eines Niederschlages zusetzen. — II. Eine englische Vorschrift ist folgende: Trockenes Hühnereiweiss 10 g werden in 190 g Wasser gelöst und 0,5 g Pepsin zugefügt. Diese Lösung lässt man 24 Stunden bei 40° stehen. Dann mischt man 90 g Liquor Ferri oxychlorati (1,047 spec. Gew.) mit 30 g Sirup. simpl. und 550 g Aq. destill. und fügt diese Mischung der Eiweisslösung zu. Das Ganze wird auf 90—95° erhitzt, erkalten lassen, 100 g Spiritus oder Cognac zugesetzt und schliesslich mit destillirtem Wasser zu einem Liter ergänzt. Den fertigen Liquor lässt man mindestens 8 Tage absetzen und giesst ihn dann klar ab. — III. Das sog. „Peptonate de fer Jaillet" soll auf folgende Weise hergestellt werden: Man löst 5 g trockenes Pepton in 50 g destillirten Wassers und fügt dieser Lösung 12 g Liquor Ferri sesquichlor. (1,260 spec. Gew.) zu. Der hierdurch entstehende Niederschlag wird durch Zusatz von 55 g einer 10%igen Chlorammonium-Lösung wieder entfernt und die Mischung dann noch mit 75 g Glycerin versetzt. Mit destillirtem Wasser bringt man das Ganze auf 200 cc.

Das *Papaïn als Magenmittel* erfährt durch E. Violin[2]) eine recht günstige Beurtheilung, welche sich zum Theil auf Verdauungsversuche im Reagensglase, zum Theil auf physiologische Versuche an Menschen stützt. Erstere wurden mit Eiweissscheiben gemacht, und zwar mit Papaïn, Dike'schem Pepsin und Trypsin. Je eine Probe der Papaïn- und Pepsinlösung enthielt $^1/_2$ per mille-Salzsäure und 0,2 % Pepsin, resp. Papaïn. Die amylolytische Wirkung des Papaïns wie des Trypsins wurde in alkalischer Lösung ermittelt. In der Salzsäure-Pepsinlösung quillt das Eiweiss schon nach einer halben Stunde auf und wird durchscheinend. Nach 6 Stunden ist ein grosser Theil des Eiweiss klar gelöst. Das Papaïn in neutraler Lösung zeigte ebenfalls starkes Lösungsvermögen für Eiweiss. Das Trypsin löste Eiweiss ebenfalls schnell. Eine amylolytische Wirkung der Papaïnlösung war schon nach dreistündiger Behandlung der Stärke zu erkennen.

Die Verwendung von *Caseïn zu Ernährungszwecken* empfiehlt E. Salkowski[3]). Alle sogenannten „Pepton"-Präparate sind mit

1) Monit. de la Pharm. 1895, No. 20. 2) Wien. med. Blätter 1895, No. 21. 3) Berl. Klin. Wochenschr. 1894, 47.

einem gewissen Geschmacke behaftet, welcher bei länger dauernder Anwendung als unangenehm empfunden wird. Ausserdem werden die Peptone schlechter resorbirt als die Eiweisskörper und rufen leicht diarrhoeische Entleerungen hervor. Fütterungsversuche, welche Salkowski mit Caseïn in Pulverform anstellte, zeigten, dass dasselbe gut vertragen, gut verdaut und resorbirt wird und im Organismus die Functionen erfüllt, welche dem Eiweiss zukommen. Zur Verwendung bei der menschlichen Ernährung dürfte, abgesehen von der Herstellung von Gebäcken (Cakes), die Lösung des Caseïns in Natriumphosphatlösung eine geeignete Form sein. Wenn man 20 g trocknes Caseïn mit 2 g officinellem Natriumphosphat und 200 g Wasser zuerst im Mörser verreibt, dann das Gemisch einige Zeit unter Umrühren im Wasserbade erhitzt, so erhält man eine etwa 9 %ige Lösung von Caseïn, welche äusserlich der Milch vollkommen gleicht. Das Caseïn ist in dieser Flüssigkeit nur zum Theil gelöst, zum Theil in gequollenem Zustande suspendirt. Eine solche schwach sauer reagirende Lösung von Caseïn in 1 %ig. Natriumphosphatlösung ist, mit den nöthigen Zuthaten wie Zucker (Saccharin) und Vanillin versehen, bei einem Eiweissgehalt von etwa 9 % recht wohl geniessbar und lässt sich auch, ohne dass Gerinnung eintritt, mit heissen Suppen, Fleischbrühe etc. mischen.

*Caseïnnatrium* hält Röhmann[1]) für das zu Ernährungszwecken geeignetste Caseïnpräparat. Es ist ein leicht löslicher, chemisch reiner Eiweisskörper, den man nach Belieben mit anderen Stoffen mischen kann. Beim Erwärmen löst es sich leicht in Milch, Cacao und Bouillon, ohne den Geschmack oder das Aussehen dieser Flüssigkeiten zu beeinträchtigen. In einer Tasse Milch lassen sich 10 g Caseïnnatrium entsprechend einer in 500 cc Milch enthaltenen Eiweissmenge lösen. Concentrirte Lösungen von Caseïnnatrium lassen sich durch Aceton fällen. Wäscht man den so erzeugten Niederschlag mit absolutem Alkohol und verdrängt den Alkohol mit Aether, so erhält man ein weisses, fast vollkommen geruch- und geschmackloses Pulver. Am besten stellt man das Präparat dar durch Eindampfen einer entsprechenden Menge Caseïn mit Natriumhydroxyd im Vacuum. — Caseïnnatrium wird von den Farbwerken in Höchst a. M. geliefert.

*Verfahren zur Darstellung von Jodverbindungen der Eiweissstoffe.* D. R.-P. No. 79926 für A. Liebrecht und V. Röhmann. Caseïn, Serumalbumin, Myosin, Hühnereiweiss, Paracaseïn, Acidalbumin, Alkalialbuminat, Albumosen und Peptone werden mit Jod innig gemischt und erwärmt. Das Maximum der Jodaufnahme der Eiweisskörper ist dadurch zu ermitteln, dass man dieselben mit einem Ueberschuss von Jod erwärmt, und das Jod, soweit es nicht beim Erhitzen entwichen ist, durch Extraction mit Aether, Chloroform oder ähnlichem entfernt. Eine andere

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1895, No. 24.

Jodverbindung des Caseïns erhält man durch Fällen einer durch Einwirkung von Jodjodkalium in wässeriger Lösung auf Caseïnalkali hergestellten Lösung mit einer Säure. Die resultirenden Jodverbindungen sind gelbe bis gelbbraune Pulver, welche aus amorphen Körnchen bestehen und kein freies Jod enthalten. Die Präparate sollen zu medicinischen Zwecken verwendet werden.

*Argonin.* Unter diesem Namen beschreiben A. Liebrecht und F. Röhmann[1]) eine neue Verbindung des Silbers mit Caseïn und Alkali. Zur Darstellung wird eine Lösung der Natriumverbindung des Caseïns mit Silbernitrat versetzt und die Mischung mit Alkohol gefällt. Der so entstandene Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein feines, weisses Pulver dar. Uebergiesst man Argonin mit Schwefelwasserstoffwasser und dann mit Ammoniak, so löst sich das Pulver unter Braunfärbung, während eine Mischung von Caseïnnatrium und Silbernitrat bei solcher Behandlung Schwefelsilber abscheidet. Das Präparat ist frei von Salpetersäure, wie mittels Diphenylamin nachgewiesen werden kann, und enthält kein freies Alkali, wie die Probe mit Curcumapapier beweist. Das Argonin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich, es muss aber mit der zur Lösung erforderlichen Menge kalten Wassers angerührt werden, so dass alle Theilchen benetzt sind, dann erst kann man durch Einstellen des Gefässes in 90° heisses Wasser das Argonin zur opalisirenden, schwach gefärbten Flüssigkeit lösen, die nöthigenfalls durch Glaswolle filtrirt wird. Auf diese Weise lassen sich 10- und mehrprocentige Lösungen mit Wasser und eiweisshaltigen Flüssigkeiten herstellen. Das Argonin wie namentlich seine Lösungen sind lichtempfindlich, sie müssen also in dunklen Flaschen aufbewahrt werden. Das Silber ist in Argonin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar; Chlornatrium giebt keinen Niederschlag, hellt vielmehr die opalisirende Lösung auf; Schwefelalkalien bewirken keine Abscheidung von Schwefelsilber, sondern Aufhellung unter Dunkelfärbung der Lösung. Dasselbe Verhalten gegen Reagentien besitzen auch die analogen Verbindungen des Silbers mit anderen Eiweissstoffen. Durch Säuren wird das Argonin in seine Bestandtheile gespalten. Nach den practischen Versuchen von Jadassohn und R. Meyer[2]) liegt in Argonin eine Silberverbindung vor, welche, wie das Silbernitrat, bakterientödtende Eigenschaften hat, sich von dem letzteren aber sehr wesentlich dadurch unterscheidet, dass es keine Aetzwirkung besitzt. — Das Argonin wird von den Farbwerken vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst am Main hergestellt.

*Ricinin.* Zur Darstellung des Ricinins werden nach M. Soave[3]) grob gepulverte Oelkuchen der Ricinussamen einige Stunden mit Wasser gekocht, die warme Flüssigkeit durch Leinen

1) Therap. Monatsh. 1895, 306. 2) Zeitschr. f. Hyg. u. Inf. 1895, XX, 109. 3) Annal. di chim. e farm. 1895, 49.

filtrirt und zur Extractconsistenz eingedampft. Der zum grössten Theile aus Fettsubstanzen bestehende Rückstand wird mit 94%ig. Alkohol am Rückflusskühler gekocht, die alkoholische Lösung filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Man erhält so eine harzartige braune Masse, in welcher weisse, glänzende, rechtwinkelige Tafeln des Ricinins sichtbar sind. Wird die Masse mit sehr verdünnter Natronlauge behandelt, so gehen die Fett- und Harzbestandtheile in Lösung, während sich fast reines Ricinin absetzt. Zur vollkommenen Reinigung wird dasselbe aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt. Aus 5 kg der Kuchen, welche keine Spur von Schalen enthielten, wurde aber nur 1,5 g Ricinin (d. h. 0,3 pro Mille) erhalten. Die Extraction des Ricinins ist leichter und die Ausbeute erreicht 1,5 pro Mille, wenn man die Schalen der Samen derselben Behandlung unterwirft. Das Ricinin krystallisirt in schönen, rechtwinkligen, bei 194° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden Tafeln. Die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch bei 175°. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt das Ricinin reichliche, weisse Dämpfe, beim Schmelzen mit Aetzkali oder Aetzkalk reichlich Ammoniak. Das Präparat schmeckt entschieden bitter, löst sich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzin und Aether. Wasser von 10° löst ungefähr 0,27 % Ricinin. Die wässerige Lösung ist vollkommen neutral und optisch inactiv. In conc. Schwefelsäure löst sich das Ricinin in der Kälte farblos, beim Erwärmen wird die Lösung gelblich und nachher bordeauxroth. Giebt man zu der kalten, farblosen Lösung in Schwefelsäure einen Krystall von Kaliumdichromat, so färbt sich diese zuerst gelbgrün und nachher prachtvoll grün. Die Reaction ist empfindlich genug, um die geringsten Spuren von Ricinin nachweisen zu können. Mit Ausnahme von Jodkalium und Sublimat reagirt die wässerige Ricininlösung auf keines der gebräuchlichen Alkaloïdreagentien. Sowohl Platinchlorid wie Goldchlorid, Tannin, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Eisensesquichlorid, noch Millon'sches Reagens, Kaliumwismuthjodid, noch Platinkaliumrhodanat erzeugten mit Ricinin irgend eine Spur Niederschlag. Entgegen den Angaben von Tuson bildet das Ricinin direct mit Mineralsäuren, sowie Essigsäuren keine Salze. Bei dem Versuche der Darstellung eines Platinsalzes erhielt Soave einen aus Ricininkrystallen bestehenden, mit Platinchlorid gemischten Rückstand. Aus allen diesen Gründen folgert er, dass das Ricinin kein Alkaloïd ist. Die Analyse des Körpers ergab die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_4O_4$. Verf. stellte die Brom-, Chlor- und Quecksilberverbindung dar; durch Einwirkung einer alkalischen Permanganatlösung auf Ricinin entsteht die Ricininsäure. Dieselbe erhält man übrigens auch leicht, indem man das Ricinin einfach mit Soda- oder Natronlauge verseift. Die krystallinische Ricininsäure schmilzt bei 295° zu einer farblosen Flüssigkeit. Das Ricinin selbst ist der Dimethyläther der zweibasischen Ricininsäure, entspricht mithin der Formel $C_{15}H_{12}N_4O_2(OCH_3)_2$, die Ricininsäure hat demnach die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}N_4O_4$.

Die wässerige Lösung der Säure röthet sich nicht beim Kochen mit Millon's Reagens, auch entsteht keine rothgelbe Farbe bei der Behandlung derselben mit Eisenoxydulsulfatlösung. — Das Ricinin hat zweifellos grosses pharmakologisches Interesse. Eine Injection des in Wasser gelösten Präparates erregt bei Fröschen die Muskelthätigkeit bis zur Contraction von tetanischem Charakter. Bei grösseren Dosen erfolgt Lähmung. Auf Säugethiere scheint die Wirkung geringer Gaben ohne lange Dauer zu sein, bei grösseren Dosen erfolgt Erbrechen, Contraction des Muskelsystems, Steifheit der Glieder. Der Tod tritt in Folge von Lähmung ein, der Blutdruck wird bedeutend erniedrigt.

---

# III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

Ueber die *Einwirkung der Schilddrüse auf den Stoffwechsel nebst Vorversuchen über die Art der wirksamen Substanzen in derselben* berichtete E. Roos [1]). Derselbe gelangt auf Grund seiner Versuche zu der Ansicht, dass die Schilddrüse jedenfalls eine Zersetzung von Körpereiweiss und von Fett veranlasse. Um über das Wesen der wirksamen Substanz der Schilddrüse Aufschluss zu erhalten, experimentirte Roos an Kropfkranken. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Substanz ein ziemlich widerstandsfähiger, stabiler Körper ist und kein Enzym sein kann.

J. Notkin [2]) hat aus der Schilddrüse einen *Eiweisskörper*, den er *Thyreoproteïd* nennt, dargestellt, welcher nach Versuchen an Thieren sehr giftig ist und nur langsam wieder ausgeschieden wird. Unter gewissen Bedingungen lässt sich daraus ein Kohlehydrat abspalten, das aber nur sehr schwer in einen reducirenden Körper übergeführt werden kann. Eisenchlorid bewirkt in einer nicht zu schwachen Lösung des Thyreoproteïds gelatinöse Erstarrung, Tannin fällt es je nach Concentration in groben Flocken, oder als durchsichtigen gelatinösen Niederschlag. Schwache Säuren lösen es, wenn es salzarm ist, Alkohol fällt es, und der entstandene Niederschlag wird sehr bald schwer löslich in Wasser. Wenn man es dialysirt, so fällt es in dem Maasse aus, wie die Salze ausdialysirt werden. Die Wirkung ist anfangs eine reizende und darauf eine lähmende und trifft wahrscheinlich das Centralnervensystem. Nach Ansicht des Verfassers stellt dieser Körper dasjenige Gift vor, welches bei Thieren nach Entfernung der Schilddrüse sich im Körper ansammelt, und zwar ist es nicht als das Product der Thätigkeit der Schilddrüse, sondern des Stoffwechsels zu betrachten. Die Function der Schilddrüse besteht nun darin, dieses im Körper entstehende Gift vermittelst eines von ihr gebildeten Ferments unschädlich zu machen.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1895, Bd. XXII, Heft 1.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 357.

Ueber die *wirksamen Stoffe der Schilddrüse* hat Sigmund Fränkel[1]) Versuche angestellt. Derselbe verfuhr in der Weise, dass er jeden aus der Schilddrüse hergestellten Auszug, jede Fällung, jedes Filtrat an sich und anderen Menschen, sowie an Thieren auf die charakteristische Wirkung prüfte. Grosse Mengen aus Amerika bezogener Schilddrüsen wurden kalt und warm macerirt, sowie auch ausgekocht. Die Macerationen wurden aufgekocht und nahe am Sieden tropfenweise mit Essigsäure gefällt; dadurch wurden alle Albumine und Nucleoalbumine ausgefällt; die Fällung war wirkungslos, das Filtrat zeigte sich wirksam. Das Filtrat wurde zur Beseitigung des Leimes mit Bleiacetat versetzt und im Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde zu einem Sirup eingedampft, der mit Alkohol aufgenommen wurde; durch Aether oder Aceton liess sich ein Stoff abscheiden, der auf Glasplatten aufgestrichen und im Vacuum eingetrocknet wurde. Fränkel bezeichnet das so erhaltene Präparat als das essigsaure Salz der gesuchten Substanz. Ob das betreffende Product wirklich krystallisirt, wie Fränkel angiebt, möchte wohl noch zu bezweifeln sein, da es ungemein hygroskopisch sein soll; es wird sich wohl um ein „Lamellenpräparat" handeln, die man bekanntlich vielfach z. B. bei den Pepsinen für krystallisirt ansieht, obwohl sie vollkommen amorph sind. Der von Fränkel erhaltene Stoff $C_6H_{11}N_3O_5$ giebt mit einer Anzahl Alkaloïdreagentien wie Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid, Phosphorwolframsäure Niederschläge; mit Goldchlorid, Platinchlorid und Quecksilberchlorid entstehen langsam Fällungen; die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen intensiv weissen Niederschlag. Mit Gerbsäure entsteht keine Fällung. Ammoniakalische Silberlösung giebt keinen Niederschlag, wohl aber bewirkt wässerige Silbernitratlösung einen grösstentheils in Salpetersäure löslichen flockigen Niederschlag. Nach Fränkel's Ansicht soll der gefundene Stoff, welchen er *Thyreo-Antitoxin* nennt, ein Guanidinderivat sein. Die vorstehend kurz angedeutete Darstellungsmethode dürfte für die Herstellung von Schilddrüsenpräparaten manchen Fingerzeig geben; dieses Verfahren wird theilweise wohl auch schon in Anwendung gekommen sein, denn es existiren im Handel ja mehrere Schilddrüsenpräparate, die nach geheim gehaltenen Verfahren hergestellt werden. Aus den Versuchen Fränkel's geht hervor, dass diejenigen Handelspräparate, welche den durch Alkohol erzeugten Niederschlag verwenden, werthlos sein müssen, da nach Fränkel's Versuchen der wirksame Stoff in Alkohol löslich ist.

Ueber die *chemischen Bestandtheile der Thyreoidea* hat C. Schaerges[2]) Untersuchungen angestellt. Seine Versuche beziehen sich auf die Thyreoidea des Kalbes und des Schweines. Die frische Drüse verliert beim Trocknen etwa 80 % und büsst

1) Wiener klin. Rundschau 1895, 758. 2) Pharm. Ztg. 1895, 313.

beim Trocknen bei nicht allzu hoher Temperatur an ihrer Wirksamkeit nichts ein. Es käme eventuell hier in erster Linie das Ferment der Drüse in Betracht, doch wirken ja auch die unter Verwendung von Alkohol bereiteten Extracte, und scheint somit die arzneiliche Wirkung des Fermentes von keiner Bedeutung zu sein. Immerhin wird aber das Ferment der Drüse während des Lebens von Belang sein, da in gesunder Drüse neben dem Ferment kein Mucin sich nachweisen lässt, hingegen auch schon von anderer Seite constatirt wurde, dass in functionstüchtig gewordener Thyreoidea (im Kropfe) sich reichlich Mucin findet. Schaerges konnte in Kröpfen (sowohl von Menschen wie Schweinen) neben Cholesterin Mucin, aber keine phosphorhaltigen Verbindungen nachweisen. Im frischen, schwach alkalisch reagirenden Safte der Drüse findet man reichlich Albumine und in Lösung gehaltene Nucleoalbumosen. Die Globuline können aus dem Drüsenrückstand durch verdünnte Salzlösungen (Kochsalz oder Magnesiumsulfat) extrahirt werden. Der eingetrocknete Drüsensaft giebt mit Soda verascht und mit Wasser ausgezogen die Phosphorsäurereactionen. Verf. wies des Ferneren die Nucleoalbumosen dadurch nach, dass er den Succus mit Alkohol präcipitirte, den Niederschlag in verdünnter Kalilauge löste und auf Zusatz von einer Spur $CuSO_4$ in überschüssiger Kalilauge rosenrothe Färbung (Biuretreaction) erhielt. Durch weitere Versuche und Reactionen wurde unzweifelhaft das Vorhandensein von Lecithinen festgestellt und wird die Wirksamkeit der Schilddrüsenpräparate auf diese zurückzuführen sein. Bekanntlich zerfällt Lecithin in Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin (ein dem Neurin chemisch nahestehendes, wenn auch minder starkwirkendes Ptomaïn). Es wird natürlich Aufgabe des Physiologen sein, eine Erklärung zu suchen, aber da das Lecithin, wenn nicht der wichtigste phosphorhaltige Bestandtheil des Gehirns, so doch der Blutkörperchen ist, so muss sein immerhin beträchtliches Vorkommen in der Thyreoidea neben den Nucleïnen entschieden von Wichtigkeit sein.

Um eine *genaue Dosirung der Thyreoidea-Drüse* ist es nach C. A. Ewald[1]) schlecht bestellt, da offenbar die verschiedenen Drüsen nicht gleichwerthig sind. Ueberaus merkwürdig ist es aber, dass der wirksame Stoff der Thyreoidea der Magenverdauung und der Hitze widersteht, denn die verspeiste rohe oder gebackene Drüse hat guten Erfolg gehabt. Vermehren hat ein Thyroidin durch Fällung des Glycerinauszugs der fein gehackten Drüse mit Alkohol hergestellt. Ewald bemerkt, dass man vielleicht noch weiter kommt, wenn man die Drüsen zunächst der peptischen Verdauung unterwirft und das gewonnene Product dialysiren lässt. Dann müsste das wirksame Princip im Dialysat enthalten sein und liesse sich möglichenfalls auf diese Weise gewinnen.

---

1) Berl. klin. Wochenschr. 1895, 55.

Das *wirksame Princip der Schilddrüsen* hofft Jul. Denzel[2]) isolirt zu haben. Er erhielt aus den Drüsen eines Schafes 3/4 % eines weissen Körpers, welcher nach Prüfungen in der medicinischen Klinik in Tübingen die specifische Wirkung der Thyreoïdinpräparate zeigte.

Die bisher beliebte *Darstellung von Thyreoidinum siccum* im Vacuum oder durch Austrocknung bei höherer Temperatur ergab stets ein mehr oder weniger unangenehm riechendes und schmeckendes Präparat. Ebenso stösst die Darreichung der frischen Schilddrüse fast immer auf den Widerwillen der Patienten. Die einfachste und zugleich alle wirksamen Stoffe bewahrende Art der Herstellung ist nach Th. Koch[2]) die Austrocknung gesunder, enthäuteter und im Porzellanmörser zerquetschter Schilddrüsen auf Glasplatten im Exsiccator über Chlorcalcium oder frisch gebranntem Kalk. Nach einem Tage schon lässt sich die von den Glasplatten losspringende Masse leicht im Mörser zerreiben. Dieses Pulver besitzt eine röthliche Farbe und fast keinen Geruch.

Ueber die *Darstellung der Schilddrüsenpräparate* berichtete die kgl. Hofapotheke in Dresden an die Münchener Med. Wochenschrift wie folgt: Der eine vollzieht das Trocknen der Schilddrüsen bei hoher Temperatur, was die wirksame Substanz ebenso zerstören dürfte, wie das Verfahren Jener, welche, mit wenigen Wärmegraden arbeitend, einen theilweisen Verwesungsprocess hervorrufen. Von dem Grundsatze ausgehend, dass das wirksame Princip der Schilddrüse unverändert auf die betreffende Arzneiform übertragen werden muss, haben wir nachverzeichnetes Verfahren eingeschlagen. Um unabhängig vom Fleischer, der zumeist kaum in der Lage ist, die nicht leicht auffindbaren Schilddrüsen zu liefern, das richtige Material zu erhalten, lassen wir dieselben auf hiesigem Schlachthofe durch einen der daselbst angestellten Thierärzte den frisch geschlachteten Thieren entnehmen. Sodann werden dieselben zur Abtödtung etwaiger Keime schnell mit Alkohol abgespült und zwischen Fliesspapier getrocknet. Da die Drüsen eine ziemlich zähe Epidermis besitzen, ist das Eindringen des Alkohols in das Innere derselben so gut wie ausgeschlossen. Von allen Fetttheilen sorgfältig befreit, um späteres Ranzigwerden zu vermeiden, werden die Drüsen nunmehr kleingewiegt und bei 30° C. schnell im Vacuum vollständig zum Trocknen gebracht. Das ganze Verfahren nimmt eine verhältnissmässig kurze Zeit in Anspruch und glauben wir, dass durch dasselbe alle wirksamen Bestandtheile unverändert erhalten bleiben. Die so getrockneten Schilddrüsen haben einen nicht unangenehmen Fleischgeruch und bedürfen zu ihrer weiteren Verarbeitung keines Aromazusatzes. Unter Zusatz von Milchzucker werden Tabletten comprimirt, deren jede einem Gehalte von 0,3 g frischer Schilddrüse entspricht.

1) Südd. Apoth. Ztg. 1895, No. 76. 2) Pharm. Ztg. 1895, 209.

Das *Thyreoidinum siccatum* Merck's wird aus den Schilddrüsen des Schafes bereitet. Diese Drüsen werden den frisch geschlachteten Thieren entnommen und, nachdem sie von Sachverständigen für gesund befunden worden sind, bei niederer Temperatur getrocknet und pulverisirt. Bei der Darstellung wird jeder bedeutendere Eingriff sorgsam vermieden und die ganze Drüse schon deshalb verwendet, weil man bisher noch nicht mit Sicherheit erforscht hat, welchem Bestandtheile der Drüse (Ferment, Globulin oder Albumose) die specifische Wirkung zukommt. Das Präparat stellt ein grobes, graugelbes Pulver von eigenthümlichem Geruche dar; 0,4 g des Pulvers entsprechen den wirksamen Bestandtheilen einer ganzen, frischen Schilddrüse mittlerer Grösse. Von Thyreoidinum siccat. Merck können im Allgemeinen Dosen von 0,1 bis 0,2 g pro die gegeben und diese allmäblich auf das Doppelte gesteigert werden. Man kann das Mittel in Pillen- oder Pastillenform verordnen, und zwar nach folgenden Formeln: Thyreoidini siccati 2,0, Kaolini 2,0, Vanillini 0,01, Mucilaginis Tragacanth. q. s. ut f. pilulae No. XXX. Obduce pasta Cacao saccharat. DS.: 2 bis 5 Pillen täglich. — Thyreoidini siccati 2, Pastae Cacao aromaticae 18, M. u. f. Trochisci No. 20. DS.: 1 bis 4 Pastillen täglich. Kindern reicht man ein halbes bis zwei Stück dieser Pastillen. Merck hat in letzter Zeit auch comprimirte Thyreoidintabletten dargestellt. Dieselben bestehen aus 0,1 g feinst gepulvertem, getrocknetem Thyreoidin und sind ohne irgend welches Bindemittel nur mittelst mechanischen Druckes geformt.

*Thyraden*. Unter diesem zur Unterscheidung von anderen Thyreoidea-Präparaten gewählten Namen wird von der Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. ein Extract. Thyreoideae — 1 Theil Thyraden = 2 Theilen frischer Drüse — in den Handel gebracht, welches nach einem neuen, von Haaf und Traczewski ausgearbeiteten Verfahren dargestellt wird und in der Berner Klinik eingeführt ist. Das Präparat soll alle wirksamen Theile der Drüse enthalten, dabei geruchlos und nicht giftig sein. Da die Thyreoidea-Therapie nach den vielen vorliegenden günstigen Urtheilen noch zu einer grösseren Rolle berufen erscheint, so würde es einen erfreulichen Fortschritt bedeuten, wenn dem Thyraden die schädlichen Nebenwirkungen abgingen, welche bei verschiedenen Thyreoidea-Präparaten seither beobachtet wurden und wegen deren sich schon mehrfach warnende Stimmen erhoben [2]).

Wie die Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. mittheilt, stellt dieselbe nach einem analogen Verfahren wie das Thyraden auch einige andere Extracte für die Organotherapie dar und zwar zunächst: *Prostaden,* Extract der Prostatadrüse, mit deren Verabreichung bei Erkrankung der Prostata schon erfolgreiche Versuche gemacht worden sind, und *Medulladen,*

1) Ber. von E. Merck 1895, Jan. 2) Pharm. Centralh. 1895, 645.

Extract des Knochenmarks, welches von einigen Forschern bei Gicht und Harngries, von anderen bei perniciöser Anämie angewendet worden ist.

*Prostatatabletten.* Auf dem XIII. Congresse für innere Medicin berichtete E. Reinert über die Behandlung der Prostatahypertrophie mittelst Fütterung von Prostatadrüsen. Die von E. Merck [1]) in den Handel gebrachten Prostatatabletten enthalten pro Stück 0,125 g getrockneter Drüsensubstanz und würden davon täglich 5 Stück in 2 Gaben zu je 2 bezw. 3 Stück zu nehmen sein.

Ueber *Blutserumtherapie, mit besonderer Berücksichtigung der Darstellung des Diphtherieantitoxins;* von F. Aronson [2]).

Ueber *neuere Forschungen auf dem Gebiete der Antitoxine;* Vortrag von Hans Aronson [3]).

Dzierzgowski [4]) macht Mittheilung über einige durch die Praxis bei der *Herstellung von Heilserum* gewonnene Erfahrungen und Handgriffe. Hierbei sind die Hauptbedingungen: ein keimfreies Serum, absolute Abwesenheit von Hämoglobin und eine möglichst grosse Ausbeute. Da sich das Hämoglobin in Wasser überaus leicht löst und Spuren desselben bei Gegenwart von Phenol das Serum färben, müssen alle Instrumente und Utensilien unmittelbar vor dem Gebrauch mit Kochsalzlösung abgespült werden. Zum Auffangen des Blutes werden Cylinder von 35 cm Höhe, 3,5 cm Durchmesser und ca. 1/3 Liter Inhalt benutzt, welche wie Reagensgläser in einem Stativ stehen und keinen Fuss haben, um besser sterilisirt werden zu können. Auch diese Cylinder werden mit Kochsalzlösung abgespült, damit an den Wandungen das Ankleben des Blutkuchens verhindert wird und dieser sich compakter abscheidet. Die Cylinder werden in einem dunklen Raume bei 6° zum Absetzen gestellt, nach 24 Stunden wird das Serum abgegossen, welche Operation 3—4 Tage wiederholt wird. Auf diese Weise erhält man 30—60 % Serum. Bereitet werden ein aseptisches Serum, d. h. ohne Zusatz von fäulnisswidrigen Agentien, und ein antiseptisches mit Zusatz solcher. Trotz aller üblichen antiseptischen Maassregeln bei der Blutentnahme wird das Serum stets durch Chamberlandkerzen in sterilisirten Apparaten filtrirt und aus diesen direct in Glasampullen gefüllt und zugeschmolzen. Die erste und letzte Ampulle werden im Thermostaten bei 37,5° C. sieben Tage lang gehalten, um auf ihre Sterilität zu prüfen. Erweisen sie sich als keimfrei, so werden die übrigen Ampullen einen Monat bei 20° C. in einem dunklen Schrank aufbewahrt, die alsdann unverändert gebliebenen Fläschchen gelangen nun erst in den Verkauf. Das Phenol enthaltende Serum wird derart hergestellt, dass zu 900 cc Serum 100 cc 5 %iges Phenol zugesetzt wird, worauf gleichfalls durch

1) Pharm. Ztg. 1895. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 161; Apoth.-Ztg. 1895, 822. 3) Auszug in Apoth.-Ztg. 1895, 909. 4) durch Pharm. Ztg. 1895, No. 69.

Chamberlandkerzen filtrirt wird. Die fertigen Ampullen werden in gleicher Weise einer einmonatlichen Controle unterworfen.

Behring und Ransom[1]) haben nach eingehenden Untersuchungen festgestellt, dass eine filtrirte Lösung von Choleraculturen, cholerakranken Thieren injicirt, letztere vor der todtbringenden Wirkung der Krankheit schützt. B. hat dann aus dieser Lösung einen festen Körper, das sogenannte *Choleraantitoxin*, dargestellt und auch bei diesem dieselbe Wirkung feststellen können, und erklärt schliesslich auf Grund seiner Untersuchungen und der gelieferten Beweise folgendes: 1. Es ist möglich, eine von Bakterienleibern befreite Choleraculturflüssigkeit zu bekommen, welche specifisch giftige Eigenschaften zeigt. 2. Die Krankheitserscheinungen, welche diese Flüssigkeit hervorruft, sind denjenigen ähnlich, welche der Einverleibung von lebenden Choleravibrionen folgen. 3. Aus dieser Flüssigkeit kann man eine feste Substanz gewinnen, deren Wirkung identisch ist mit der der Originalflüssigkeit. 4. Von choleraempfindlichen Thieren, welche mit dem Choleragift behandelt worden sind, kann man ein Serum gewinnen, welches sowohl gegenüber dem Choleragift, wie gegenüber den lebenden Choleravibrionen sich als wirksam erweist.

Ueber die *Behandlung der Diphtherie mit künstlich hergestellten Antitoxinen* hat G. Smirnow[2]) Versuche angestellt. Das Gift der Diphtheriebacillen wird nur auf Serumalbumin und Albumosen entwickelt. Die Stärke des Giftes ist je nach der Art des Albumins verschieden; das auf Pferdealbumin erhaltene ist schwächer als das auf Rinderalbumin erhaltene; Kalbsbouillon liefert stärkeres Gift als Rinder- und Pferdebouillon. Das Antitoxin kann nach Smirnow's Ansicht aus Diphtheriegift hergestellt werden; die Darstellung des Antitoxins geschieht durch Elektrolyse (Näheres hierüber siehe in der Abhandlung). Die künstlichen Antitoxine Smirnow's besitzen dieselben Eigenschaften wie das Serum immunisirter Pferde, d. h. sie immunisiren und heilen mit Diphtherie inficirte Thiere, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Wirkung derselben von der Dosirung im höchsten Grade abhängig ist und jeder Ueberschuss an Antitoxin schädlich wirkt. — Wenn mit diesen Arbeiten nun zwar die Therapie der Diphtherie keineswegs gefördert ist, so liefern sie doch den Beweis, dass zwischen Toxin und Antitoxin gewisse Beziehungen bestehen müssen, die der Hoffnung Nahrung geben, dass es über kurz oder lang gelingen könne, einen Einblick in die Constitution dieser wichtigen Körperklasse zu gewinnen. Unwillkürlich erinnert man sich beim Studium der Smirnow'schen Arbeiten der Ansichten Buchners, nach denen Toxine und Antitoxine möglicher Weise isomere Körper sind, die nach Art solcher in gewissen Eigenschaften miteinander übereinstimmen, in anderen von einander abweichen, unter dem

1) Deutsch. Med. Wochenschr. durch Apoth. Ztg. 1895, 529.
2) Berl. klin. Wochenschr. 1895, No. 30 u. 31; Apoth. Ztg. 1894, 651.

Einflusse gewisser chemischer Vorgänge aber unter Umständen in einander übergeführt werden können.

Das Reichsgesetzblatt Nr. 1 (1895), ausgegeben am 5. Januar 1895, enthält die nachstehende Kaiserliche Verordnung vom 31. December 1894, betreffend den *Verkehr mit Diphtherieserum:*

„Zu denjenigen Drogen und chemischen Präparaten, welche nach § 2 der Verordnung, betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln, vom 27. Januar 1890 und dem zugehörigen Verzeichnisse B nur in Apotheken feilgehalten oder verkauft werden dürfen, tritt hinzu:

Serum antidiphthericum, Diphtherieserum".

Die *Abgabe des Diphtherieheilserum in den Apotheken* ist durch Erlass des Kgl. Preuss. Ministeriums der geistlichen, Unterrichts- und Medicinalangelegenheiten vom 25. Februar 1895 und vom 4. April 1895 geregelt worden.

Das von der „schweizerischen Gesellschaft für Herstellung bacterio-therapeutischer Producte" hergestellte *Diphtherieserum* kommt in einer originellen Packung in den Handel, welche manche Annehmlichkeiten für den Arzt besitzt. Die Abfüllung des Serums geschieht in gläserne Capillar-Büretten; dasselbe ist in dieser Form ohne sterilisirenden Zusatz unbegrenzte Zeit haltbar. Mit Beck'scher Spritze kann das Serum, ohne mit der Atmosphäre in Berührung zu treten, im Urzustande eingespritzt werden. Die Umständlichkeit der Sterilisirung der Spritze bleibt dem Arzte erspart; die als Recipient dienende Capillar-Bürette wird nach der Entleerung einfach weggeworfen [1]).

*Vergleichende Untersuchungen über die Stärke des Roux'schen, Behring'schen und Aronson'schen Diphtherieheilserums* stellte Janowski [2]) an. Verfasser fand, dass das Höchster Heilserum No. I und das französische fast gleich stark sind, und zwar enthalten beide ca. 60 Immunisirungseinheiten. Dieses Resultat erklärt, warum in Paris dem Umfange nach zweimal grössere Dosen Heilserum gegen Diphtherie verabreicht werden, als in Berlin. Ein Durchschnittsfall erfordert zu Beginn der Behandlung 1000 Immunitätseinheiten. In Berlin werden sie dem Kranken in Gestalt von 10 cc Heilserum No. II einverleibt, da die Stärke desselben = 100 ist; in Paris müssen 20 cc eingespritzt werden, da das franz. Serum ca. halb so stark ist, als das Höchster No. II. Hierin liegt unbestreitbar ein Vorzug des Höchster Serums vor dem französischen. Was das Aronson'sche Serum betrifft, so fand Janowski dasselbe ungefähr von der gleichen Stärke des Behring-schen Serums No. II.

G. J. Gorjanski [3]) beobachtete, dass *Behring'sches Diphtherieheilserum* unter der dreitägigen Einwirkung einer Temperatur von — 10° R. sich zwar stark trübte, aber in seiner Wirkung unverändert blieb. Bei zehntägigem Einfluss einer Kälte von — 10° R. bis — 1½° R. war indess die antitoxische Wirkung um das

1) Pharm. Centralh. 1895, 371. 2) Centralbl. f. Bakt. u. s. w. 1895, No. 7 u. 8. 3) Wratsch 1895, 177.

$1\frac{1}{2}$ fache gesunken. In Rücksicht auf die grosse practische Bedeutung dieser Wahrnehmung für den Versand des Präparates im Winter erscheinen weitere Versuche in gleicher Richtung sehr angezeigt.

Durch Elektrolyse der in den Bakterienleibern enthaltenen Toxine hat S. Krüger[1]) ein *Diphtherie-Antitoxin* gewonnen, das $7\frac{1}{2}$ Mal so wirksam sein soll wie Normalserum.

Zu den beiden im deutschen Handel befindlichen *Diphtherieheilserumsorten* ist als dritte die vom Laboratorium Pasteur in Stuttgart in den Handel gebrachte, mit Kampher zum Zwecke der Haltbarmachung versetzte, hinzugekommen.

Als *Conservirungsmittel für Diphtherieheilserum* ist neben Carbolsäure, Trikresol und Kampher neuerdings von H. Kral[2]) Aether in Vorschlag gebracht worden, da man die Erfahrung gemacht hat, dass 2 % Aether frisches Thierblut jahrelang haltbar machen können. Neben der Haltbarmachung würde freilich die unbeabsichtigte Aetherwirkung im Organismus zu berücksichtigen sein.

*Trocknes Diphtherie-Antitoxin* wird von der bekannten Firma Lehn & Fink in Newyork in den Handel gebracht. Dasselbe soll absolut haltbar und unverändert wirksam sein und ausserdem noch den Vortheil bieten, dass bei seiner Anwendung lästige Folgeerscheinungen, wie Urticaria u. s. w., ausgeschlossen sind. Das von Gibier in dem Pasteur'schen Institut in Newyork dargestellte Antitoxin soll 100000 Immunisirungseinheiten enthalten, d. h. 1 cc desselben soll genügen, 100 kg Körpergewicht zu immunisiren. Durch Auflösen von 1 g der trocknen Substanz in 10 cc sterilisirten Wassers erhält man nach Lehn & Fink ein Serum, welches 15 cc des Behring'schen Serums mit 1500 Immunisirungseinheiten entspricht. In den meisten Fällen sollen 10 cc des so ex tempore gewonnenen Heilserums zur Erzielung der gewünschten Wirkung genügen, bei Kindern sogar die Hälfte[3]).

*Antidiphtherin Klebs,* auch kurz AD bezeichnet, besitzt die zehnfache Concentration der reifen Culturflüssigkeit; es wird nach Entfernung der Bacillen aus der Culturflüssigkeit durch Alkoholfällung gewonnen[4]).

*Krebsserum (Erysipelserum).* R. Emmerich und H. Scholl[5]) berichten über die Heilung des Krebses durch Erysipelserum oder wie es, seiner Anwendung entsprechend, von den Verfassern genannt wird, durch Krebsserum *(Anticancrin).* In den letzten Jahrzehnten ist von Busch, Bruns, Fehleisen, Neisser, Biedert u. A. über merkwürdig rasche Heilung von Krebs und Sarcom durch aufgetretenes Erysipel berichtet worden. Diese Beobachtungen führten auf mehrfachen Umwegen zu den Versuchen, das Serum mit Erysipelculturen inficirter Thiere als Heilmittel bei Krebs an-

---

1) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895. 2) Pharm. Centralh. 1895, 90.
3) durch Pharm. Ztg. 1895. 4) Pharm. Centralh. 1895, 207.
5) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, 265.

zuwenden. Die Heilerfolge werden in der Weise gedeutet, dass angenommen wird, dass das Erysipelserum die Krebsparasiten vernichtet, ebenso wie es den Milzbrand auch durch Abtödtung der Milzbrandbacillen heilt. Die Herstellung des Krebsserums ist viel umständlicher als die des Diphtherieheilserums. Es müssen zahlreiche Vorsichtsmaassregeln beobachtet und es dürfen nur ganz bestimmte Schafrassen benutzt werden. Die mit Erysipelcultur inficirten Schafe lässt man verbluten und fängt das Blut in sterilisirten Gefässen auf. Nach einer bestimmten Zeit wird das Serum abpipettirt und durch Chamberland- oder d'Arsonval-Filter von Erysipelcoccen befreit. Das auf diese Weise kalt sterilisirte Serum wird dann in 10 cc fassende, sterilisirte Rollflaschen gefüllt, welche mit sterilisirtem Kitt verschlossen bis zum Gebrauch kühl und im Dunkeln aufbewahrt werden. Die Verfasser sind überzeugt, dass das Krebsserum (Erysipelserum) ein Specificum gegen Krebs ist, aber sie betonen, dass man noch ganz am Anfange dieser Behandlungsmethode stehe.

Die von Emmerich und Scholl empfohlene Therapie wurde sowohl von Bruns als auch von Petersen[1]) u. A. m. heftig angegriffen. Bruns berichtet über 6 Fälle mit sehr ungünstigen Resultaten. Theils stellten sich schwere Athemnoth, Kopfschmerz, Mattigkeit, Cyanose im Gesicht und Gliederschmerzen ein, theils wurde nach den Injectionen Erbrechen und hohes Fieber beobachtet. Bei keinem der 6 Patienten konnte ein Rückgang der Krebsgebilde constatirt werden. Aehnliche negative Resultate erzielte Petersen bei der Behandlung krebsartiger Geschwüre mit dem durch Erysipelculturen inficirten Serum. Er vertritt die Ansicht, dass man gewiss auf dem von Emmerich und Scholl angegebenen Wege zum Ziele gelangen könnte, dass dieses Ziel aber vorläufig noch lange nicht erreicht sei.

L. Marmier[2]) hat durch Cultivirung von *Milzbrandbacillen* bei niederer Temperatur in Glycerinpeptonnährlösungen ein specifisches *Toxin* erhalten, das keine der bekannten Eiweissreactionen zeigt und bei den der Infection unterworfenen Thieren in gewissen Dosen den Tod durch Cachexie herbeiführte. Durch entsprechende allmählich gesteigerte Dosen des Milzbrandtoxins kann man Thiere gegen den Milzbrand immunisiren, genau so wie man auch mit den Toxinen der Diphtherie und des Tetanus Immunisation erzeugen will.

Von der Annahme geleitet, dass, wenn auch der Krankheitserreger des Scharlachs noch unbekannt ist, doch der Streptococcus eine wichtige Rolle in der Aetiologie dieser Erkrankung spielt, versuchten Josias und Nocard[3]), das von Marmorek dargestellte Antistreptokokkenserum bei Scarlatina. Die erzielten Resultate waren vorläufig noch nicht derartig, dass man von besonderen Erfolgen sprechen könnte.

---

1) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, No. 20. 2) Annal. de l'Institut Pasteur 1895, 529. 3) Wien. med. Presse 1895, No. 45.

Die *Behandlung der Syphilis mit Serum* ist in sehr verschiedener Weise versucht worden. Der Umstand, dass man bisher noch nicht im Stande war, die Syphilis auf Thiere zu übertragen, brachte Bayet auf den Gedanken, dass im Blute der Thiere eine Substanz enthalten sein müsse, durch welche das Gift der Syphilis unschädlich gemacht wird. Er benutzte reines Serum von Schafen zu subkutanen Injectionen und hat damit gute Resultate erzielt. Pellizari ging von einer anderen Ansicht aus. Er hofft die Krankheitserreger durch Lymphe von Syphilitikern zu tödten und impfte von einem Kranken auf den anderen. Seine Erfolge waren nur zum Theil befriedigend. Ebenso erging es Massa, welcher ganz analog dem Diphtherieheilserum sich ein Serum durch Uebertragung von Syphilislymphe auf Thiere herstellte. Auch dieses entsprach nur in geringem Maasse den Erwartungen des Erfinders. Am besten hat sich reines animalisches Serum erwiesen [1]).

*Tuberkuloseheilserum* hat Marigliano [2]) in Genua dargestellt. Er gewinnt das Serum vom Hunde und zwar spritzt er demselben nicht den Krankheitserreger selbst ein, sondern dessen giftige Ausscheidungen, das Tuberkulin. Die Einzelheiten des Verfahrens, mittels dessen er das fertige Heilserum gewinnt, hat Marigliano nicht mitgetheilt. Die Wirkungen, welche er bisher zu beobachten Gelegenheit hatte, waren sehr gute. Schädliche Nebenwirkungen wurden niemals beobachtet, und die Kranken wurden, wenn die Tuberkulose nicht geheilt werden konnte, doch in ihrem Allgemeinbefinden gebessert. Marigliano ist der Ueberzeugung, dass die Behandlung lange Zeit fortgesetzt werden muss, auch wenn die eigentlichen Symptome der Krankheit bereits geschwunden sind, dass dann aber ein Erfolg nicht ausbleiben wird.

*Tuberkuloseserum* hat auch Pagnin [3]) in St. Louis, V. St. N.-A., dargestellt. Derselbe benutzte aber, entgegen den Angaben von Marigliano, das Serum von Pferden, welche vorher gegen Tuberkulose immun gemacht worden waren. Er glaubt bestimmt, dass die Serumtherapie bei der Tuberkulose wirksam sei. Mit genügend angereichertem Serum sei die Phthisis in ihren ersten Stadien in 3—4 Monaten, wenn die Krankheit dagegen schon fortgeschritten ist, in 4—6 Monaten aufzuhalten.

*Typhusheilserum,* von F. Klemperer und E. Levy [4]) dargestellt, ist ein neuer Vertreter der Serumtherapie. Um grössere Mengen immunisirenden Materiales zur Verfügung zu haben, versuchten Verfasser zuerst, die Milch mit Typhus immunisirter Ziegen zu verwenden, erzielten damit aber keine befriedigenden Resultate. Die Milch besass nur $^1/_{10}$ des Immunisirungswerthes des Blutserums derselben Thiere. Grössere Versuche mit dem Serum nach der bekannten Behring'schen Methode immunisirter Hunde zeigten, dass mit diesem Serum andere Thiere gegen den

1) Revue de Thérap. 1895, 9; durch Pharm. Ztg. 1895, No. 40.
2) durch Pharm. Ztg. 1895. 547. 3) ebenda No. 71.
4) Berl. klin. Wochenschr. 1895, No. 27 u. 28.

Typhus unempfindlich gemacht und bereits kranke Thiere geheilt werden können. Daraufhin sind auch an Menschen Versuche angestellt worden, und zwar hat man fünf Typhuskranken an drei aufeinanderfolgenden Abenden je 20 cc des neuen Serums eingespritzt. Die betreffenden Krankheitsfälle verliefen zwar leichter als dies sonst zu geschehen pflegt, ein auffallender Erfolg konnte vorläufig jedoch nicht festgestellt werden. Es hat sich aber gezeigt, dass das Mittel unschädlich ist.

Legrain[1]) hat das *Serum von Typhusrekonvalescenten* als Heilmittel gegen Typhusinfection erprobt und hat zu diesem Zwecke bei an Typhus erkrankten Menschen in ansteigender Dosis subkutane Injectionen von 2—20 cc bei schweren Typhusfällen mit hohem Fieber gemacht. Er hat dabei stets ein Sinken der Temperatur proportional der eingespritzten Flüssigkeitsmenge beobachtet und zwar war das Maximum einer Temperaturerniedrigung um 2,3° nach Injectionen von 12 cc Typhusserum. Jedoch wurde die Dauer der Krankheit dadurch nur in einem Falle in evidenter Weise abgekürzt.

*Antistreptococcin* ist das neueste Serumpräparat, ein *Antitoxin gegen Rothlauf,* welches im Institute Pasteur's von Marmorek zuerst dargestellt und erprobt wurde. Durch eine besondere Methode gelang es Marmorek, aus Culturen von Erysipelbacillen, sogen. Streptokokken, ein Toxin darzustellen, welches das Serum der dagegen immunisirten Thiere zu einem ausgezeichneten Mittel gegen Rothlauf u. s. w. verwandelt. Das Mittel ist in Paris an zahlreichen Kranken erprobt worden und hat sich medicinischen Blättern zufolge als vortrefflich erwiesen. Nachkrankheiten, Eiweiss im Harn und dergleichen sollen bei der Behandlung nicht beobachtet werden. Da das Antistreptococcin den Streptococcus absolut tödtet, erscheint die Verwendung des ersteren auch bei anderen, durch genannten Bacillus erzeugten Krankheiten, Wochenbettfieber, Wundfieber u. A. Erfolg versprechend [2]).

*Antitoxinum tetanicum siccum* ist nach Hübner zur Heilung von schweren oder spät zur Behandlung kommenden Fällen von Tetanus nicht geeignet, eine Behauptung, welche von Tizzoni und Cattani allerdings heftig bestritten wird. Neuerdings wurde ein angeblich synthetisches Mittel, welches in Dosen von 0,25 bis 0,5 g als Herztonicum, Antipyreticum und Antineuralgicum gegeben werden soll, ebenfalls Antitoxin genannt, was zu sehr unliebsamen Verwechselungen Anlass geben kann [3]).

Zur *Darstellung von Malleïn* benutzen Hutyra und Preisz[4]) das der Methode von Preusse ähnliche nachstehende Verfahren: Bereits schwarz und trocken gewordene Kartoffel-Rotzculturen werden mit einem wenig Sublimat enthaltenden Gemisch von

1) durch Pharm. Ztg. 1895, 112. 2) Aus dem Bericht der Vereinigten Chininfabriken von Zimmer & Co. in Frankfurt a. M.
3) ebenda. 4) Deutsch. Zeitschr. f. Thiermed. u. vergl. Pathologie Bd. XX, Heft 5 u. 6.

Glycerin und Wasser übergossen; nach 10—14stündigem Stehen im Thermostaten bei 37,5° wird filtrirt und das Filtrat 1 Stunde lang im heissen Dampfe sterilisirt. Die so gewonnene Flüssigkeit ist im durchfallenden Lichte braun, im reflectirten graugrün. Das Malleïn hält sich ohne Nachsterilisirung über ein halbes Jahr. Für eine Dosis genügen 0,3—0,5 cc. Als Vorzüge dieser Art der Malleïnherstellung werden hervorgehoben: Leichte Controlirbarkeit der Culturen auf ihre Reinheit und Leichtigkeit des ganzen Verfahrens.

Das von Foth[1]) dargestellte *trockene Malleïn* bildet ein schwach gelblich-weisses, voluminöses Pulver, das in kaltem Wasser ausserordentlich leicht und ohne Rückstand löslich ist. In Folge seiner trockenen Beschaffenheit lässt es sich ohne weitere Vorsichtsmaassregeln Jahre lang aufbewahren und soll dauernd seine volle Wirksamkeit behalten.

1) Pharm. Centralh. 1895, 141.

# IV. Galenische Präparate.

## Allgemeines.

Die Bestrebungen nach möglichst gleichartiger *Darstellungsweise und Prüfung galenischer Präparate* gipfeln bekanntlich in der Herausgabe einer internationalen Pharmakopöe. Einen sehr bemerkenswerthen Beitrag für die einstige Bearbeitung dieses Werkes bietet ein Vortrag, welchen F. Ranwez auf dem pharmaceutischen Congress in Brüssel über die *rationelle Darstellung galenischer Präparate* gehalten hat (s. auch S. 1).

*Arzneikügelchen* (*Granulés médicamenteux*), welche sich immer mehr in den Arzneischatz einführen, stellt man sich nach Mansier[1]) sehr einfach selbst dar, indem man Zucker im Porcellanmörser in kleinen Mengen zerstösst, durch ein Sieb mit 5 Maschen auf den Centimeter gehen lässt, und das feine Pulver völlig absiebt. Dieser gleichmässig granulirte Zucker wird nun mit concentrirten Lösungen der in Frage kommenden Medicamente (narkotische Extracte, Alkaloïde, Antipyrin, Kal. bromatum u. s. w.) getränkt, getrocknet und dann in berechneten Mengen entweder trocken oder in warmem Wasser aufgelöst vom Patienten genommen. Zum Auflösen der Arzneistoffe sind möglichst Alkohol, Aether und Chloroform zu verwenden, damit sich der Zucker nicht gleichzeitig auflöst. Ist letzterer gleichmässig durchfeuchtet, so wird er bei mässiger Wärme getrocknet, bis das Lösungsmittel verdampft ist, und die fertigen Körner werden dann in gut verschlossene Gläser gefüllt. Nimmt man beispielsweise auf 150 g Zucker 7,5 g irgend eines (in verdünntem Weingeist gelösten) Extractes, so würde ein gestrichener Kaffeelöffel voll der fertigen Arznei (= 4 g) 0,2 g des Extractes enthalten. Die Dosirung kann also ebenso gut und ebenso genau berechnet werden, wie bei den zur Zeit bei uns üblichen Mixturen.

## Aquae.

Ueber den *Grund des Schleimigwerdens destillirten Wassers* hat P. Siedler[2]) Untersuchungen angestellt. Er beobachtete,

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 294. 2) Pharm. Ztg. 1895

dass alljährlich im Herbst bei grösseren Destillationsanlagen mit ausgedehntem Röhrensystem, in welches Filter eingeschaltet sind, in dem filtrirten Wasser nach verschieden langer Zeit weissliche Flocken und Fäden entstehen, obwohl im frisch filtrirten Destillate höchstens ganz kleine weisse Pünktchen vorhanden sind. Er constatirte, dass die Grundsubstanz des Schleimes der Flocken Streptokokken seien, welche stets um einen heterogenen organischen Kern gruppirt sind, der in den meisten Fällen aus organischem Detritus thierischer oder pflanzlicher Natur besteht. Ausserdem fand er Hyphen höher organisirter Pilze und oft auch lebende, nach Art der Egel sich fortbewegende durchsichtige Thierchen und ovale undurchsichtige Körper, welche vielleicht Eier- oder Larvenzustände derselben darstellen. Siedler schliesst daraus, dass das nach dem Destilliren sterile Wasser auf dem Wege durch Filter, Röhren und Bassins mit Keimen von Mikroorganismen beladen werde, welche das Flockigwerden verursachen können, dies aber nur dann thun, wenn die Mikroben in den organischen Trümmerchen, die in den Ballons haften oder bei mangelhaftem Verschluss später hineingelangen, geeignete Nährböden finden. Für das Apothekenlaboratorium lässt sich daraus die Schlussfolgerung ziehen, dass beim Auftreten von Schleimbildung das Kühlsystem an irgend einer Stelle verunreinigt sei. Es ist in diesem Falle nöthig, das Kühlwasser abzulassen und einige Minuten lang kräftig Dampf durch die Schlange zu treiben, um letztere auf diese Weise zu sterilisiren. Ausserdem müssen natürlich auch die Recipienten möglichst sauber sein.

Ueber *oxydirende Eigenschaften des aus Kupferkesseln destillirten Wassers* hat Fr. Eschbaum[1]) berichtet. Derselbe beobachtete, dass normales todtes Blut, in destillirtem Wasser gelöst, sehr bald ein dem Methämoglobin zukommendes spectroskopisches Bild zeigte, während mit Leitungswasser hergestellte Lösungen sich tagelang unzersetzt halten; nach längerer Zeit tritt natürlich ebenfalls Zersetzung ein. Das den Blutfarbstoff zersetzende destillirte Wasser zeigte nachstehendes Verhalten: 1. Braunfärbung mit Paraphenylendiaminchlorhydrat (Lösung 1 : 50) beim Erwärmen. 2. Blaufärbung mit Tetramethylparaphenylendiaminacetat (Reagens: 0,12 g der Base, 2 Tropfen Eisessig, 12 cc Wasser; vor dem Gebrauch durch Schütteln mit Zinkstaub entfärbt). 3. Blaufärbung mit frisch bereiteter Guajaktinctur ohne Diastase. 4. Ausscheidung von Jod aus Jodkalium ohne Säurezusatz. 5. Das Filtrat des mit Zinkstaub geschüttelten Wassers hatte keine oxydirenden Eigenschaften mehr. 6. Beim Aufkochen verlor das Wasser seine oxydirenden und blutzersetzenden Eigenschaften; dieselben traten aber nach längerer Zeit wieder auf. 7. Langdauerndes starkes Evacuiren bewirkt dasselbe wie Aufkochen. — Da das aus Glasretorten oder eisernen, innen verzinkten Kesseln gewonnene destil-

1) Deutsche med. Wochenschr. 1895, 106. Ber. d. pharm. Ges. 1895.

lirte Wasser nie, selbst nicht bei sehr langem Stehen unter den verschiedensten Bedingungen, oxydirende Eigenschaften erlangt, aber aus Kupferkesseln destillirtes Wasser frisch keine oxydirenden Eigenschaften zeigt, wohl aber nach einiger Zeit, ferner da dasselbe, durch Aufkochen seiner oxydirenden Eigenschaften beraubt, sie nach längerer Zeit wieder erlangt, so nimmt Eschbaum an, dass bei der Destillation des Wassers aus Kupferkesseln durch die Wasserdämpfe mitgerissenes Kupferoxyd in gelöster Form den im Wasser nach einigem Stehen bei Luftzutritt gelösten Sauerstoff in Ozon überführt. — Das Deutsche Arzneibuch gestattet einen relativ hohen Gehalt organischer Stoffe im destillirten Wasser. Es sollen 0,3 cc der officinellen Permanganatlösung in saurer Flüssigkeit durch 100 cc destillirten Wassers nach 3 Minuten langem Kochen nicht vollständig entfärbt werden. Dies entspricht einem zulässigen Gehalte von 14—15 mg organischer Substanz im Liter. Ein Brunnenwasser mit so hohen Zahlen für organische Stoffe würde man mit Recht beanstanden. Verfasser ist deshalb der Meinung, dass man auch an destillirtes Wasser, wenigstens zu wissenschaftlichen Zwecken, höhere Anforderungen stellen müsse und erörtert des Weiteren die Nachtheile, welche eventuell ein unreines Wasser bei analytischen Arbeiten und auch bei mancher Gelegenheit in der feineren Technik hervorbringen kann.

P. Siedler[1]) erwähnt in einer eingehenden Besprechung der Eschbaum'schen Beobachtungen, dass er sowohl wie Thoms mehrfach kupferhaltiges destillirtes Wasser angetroffen habe und dass die von Eschbaum angegebenen Ursachen der Oxydationswirkung derartigen destillirten Wassers zutreffend sein werden. Zum Nachweis des Kupfers im destillirten Wasser bringt man nach Thoms 10 cc des ausgekochten Wassers mit 10 cc einer 10 %igen Jodkaliumlösung zusammen; es entsteht event. eine mehr oder minder starke Trübung von Cuprojodid, resp. eine Gelbfärbung von freiwerdendem Jod, welche Reaction man durch Hinzufügen von etwas Stärkelösung durch Violettfärbung deutlicher machen kann. Mit Hülfe dieser Reaction stellte Thoms fest, dass Kupfer noch in Lösungen von 1 Th. kryst. Kupfersulfat auf 500000 Wasser nachzuweisen ist. — Siedler bedient sich zum Nachweise des Kupfers im destillirten Wasser stets mit bestem Erfolge des Schwefelwasserstoffes. Dampft man einige Liter des fraglichen Wassers unter Zusatz von etwas Salzsäure auf ca. 100 cc ein, so erhält man auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser einen braunen Niederschlag, in welchem das Kupfer mit den üblichen Reagentien nachgewiesen werden konnte. Bei einigermaassen erheblichen Mengen von Kupfer bedarf es des Eindampfens nicht; auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und einiger cc Schwefelwasserstoffwasser entsteht in diesen Fällen in dem fraglichen Wasser eine mehr oder minder intensive Braunfärbung. Die Reaction ist so empfindlich, dass, wie durch Versuche festgestellt wurde, das Kupfer sich

1) Apoth. Ztg. 1895, 131.

noch deutlich zu erkennen gab in einer auf 1000000 Th. Wasser 1 Th. kryst. Kupfersulfats enthaltenden Lösung, sofern man nur die Vorsicht gebrauchte, die Farbreaction in der Weise zu beobachten, dass man dieselbe in einem ca. 40 cc hohen Cylinder aus weissem Glase vornahm, in welchen man dann von oben hineinblickt.

E. Biltz[1]) hat schon im Jahre 1870 auf den *Kupfergehalt destillirter Wässer* hingewiesen.

Maerker[2]) machte auf die vielfach mangelhaft ausgeführte Art der Bereitung von *Aqua Calcariae* aufmerksam. Er empfiehlt zur Erzielung eines gleichmässigen und zuverlässigen Präparates die Anwendung von gebranntem Marmor an Stelle des oft schwer in guter Beschaffenheit erhältlichen Aetzkalkes und betont die Nothwendigkeit der Anwendung kohlensäurefreien Wassers und die öftere titrimetrische Prüfung des Präparates (s. auch S. 243).

*Aqua Chloroformii.* Nach Serrée[3]) verfährt man zur Gewinnung einer gleichmässigen Lösung folgendermaassen: Man schüttelt 1 Th. Chloroform mit 200 Th. Wasser in einer nur zu $^3/_4$ gefüllten Flasche 8—10 Mal je drei Minuten lang kräftig durch und bewahrt die so erhaltene Chloroformlösung in gut verschlossenen Gefässen an kühlem Orte auf. Das Chloroform löst sich in 140 Th. Wasser und bleibt demzufolge bei Anwendung vorstehender Verhältnisse unverändert in Lösung.

Die *Herstellung des Chloroformwassers mittels Osmose* wurde in Intern. Ph. Gen.-Anz. beschrieben: Man füllt 4 g Chloroform in ein Pergamentpapiersäckchen und hängt dieses in 750 g destillirtes Wasser. Bei öfterem Hin- und Herbewegen des Säckchens ist das Wasser innerhalb acht Tagen mit Chloroform gesättigt. Bei Anwendung von grösseren Mengen soll die Sättigung auch schon nach 24 Stunden geschehen sein. Drei Theile des so erhaltenen concentrirten Aqua Chloroformii sollen vier Theilen des gebräuchlichen Präparates entsprechen[4]).

Carles[5]) hat als Ursache der Verschiedenheit in der Ausbeute beim Destilliren von *Kirschlorbeerwasser* den Zerkleinerungsgrad, welchem die Blätter unterworfen waren, in viel höherem Maasse activ gefunden, als Alter und Einsammlungszeit der Blätter. Er stellte dies fest, indem er zwei Partien ein und derselben Blätterernte einer sorgfältigeren und einer weniger sorgfältigen Zerkleinerung unterwarf. Er erhielt dabei einen sehr verschiedenen Blausäuregehalt beider Destillate. Man findet dies sehr begreiflich, wenn man erwägt, dass beide Substanzen, welche durch ihr chemisches Aufeinanderwirken die Entstehung des Blausäuregehaltes veranlassen, in dem Zellinhalte der Blätter vorhanden sind und dass die nothwendige Reaction daher um so

1) Apoth. Ztg. 1895, 144. 2) Pharm. Ztg. 1895, No. 102.
3) L'Union pharm. 1895, 177. 4) durch Pharm. Ztg. 1895, 652.
5) Ebenda 147.

intensiver stattfinden kann, je ausgiebiger durch reichliches Zerstören der Zellwände hierzu Gelegenheit gegeben ist.

**Bacilli. Bougies. Stili.**

Ueber die *Darstellung von Bacilli gelatinosi* hat M. J. Schröder[1]) eine Abhandlung veröffentlicht, worin er auf die Vorzüglichkeit der Methode von G. Hell, welche in der Realencyklopädie der Pharmacie beschrieben ist, hinweist. Als Resultat seiner Untersuchungen empfiehlt jetzt Schröder folgende Modification der Hellschen Methode: 1. Anstatt 5 Th. nehme man 8 Th. Wasser. Mit dem Wasser macerirt man die Gelatine eine Viertelstunde, setzt Glycerin hinzu, erwärmt die Masse, bis die Gelatine gelöst ist, colirt wenn nöthig und dampft alsdann ein, bis das gewünschte Gewicht erhalten ist. 2. Man erwärmt die Masse mittels heisser Luft, welche man sehr zweckmässig in folgender Weise erhält: An dem Metallstativ eines Filtergestelles bringt man zwei Metallringe übereinander an und legt auf den unteren ein Stück Drahtgewebe. Den unteren Ring stellt man so, dass das Drahtgewebe eben zu glühen beginnt. Auf den oberen Ring stellt man die Abdampfschale mit der Gelatinemasse und regulirt die Temperatur, indem man den oberen Ring mehr oder weniger in die Nähe des Drahtgewebes bringt. Nach Schröder ist diejenige Temperatur am besten, welche sich dem Siedepunct der Masse nähert, ohne dass jedoch Sieden eintritt. Für die Darstellung der Formen hat Schröder einige Stäbchen aus polirtem Stahl herstellen lassen, welche eine Dicke von 1—15 mm haben und je 1 mm untereinander verschieden sind. Um schöne Bacilli zu erhalten, ist es empfehlenswerth, die Metallstäbchen vorher mit sehr wenig Vaselin einzureiben und alsdann die Form aus Wachs- oder Paraffinpapier anzufertigen.

Zur Darstellung von *Gelatinestäbchen mit Tannin* verfährt man auf folgende Weise: 10 g Gelatine und 15 g Glycerin bringt man durch vorsichtiges Erhitzen zum Schmelzen, andererseits löst man in 5 g Glycerin die vorgeschriebene Menge Tannin (= 30 g Masse für 10 Stäbchen), setzt das gelöste Tannin der geschmolzenen Gelatinemasse heiss zu, lässt weiter kochen, bis ein Probetropfen klar erstarrt, und giesst die heisse Lösung in angewärmte und eingeölte Formen aus, die man möglichst schnell, am besten mit Eis, abkühlt. Die fertigen Stäbchen bestreut man — wenn nothwendig — mit Talcum. In Ermangelung einer Form fertigt man sich die nöthige Zahl Formen aus Stannum foliat. an. Zu starkes Erhitzen und anhaltendes Kochen ist sorgfältig zu vermeiden[2]).

Zur *Bereitung von Zink-Alaunstäbchen*, wie solche öfter aus gleichen Theilen Zincum sulfuricum und Alumen für gynäkologische Zwecke verordnet werden, wird folgende Vorschrift empfohlen: Die entsprechende Menge gepulverten Alauns, welcher auf 30 g etwa 20 Tropfen Wasser zugesetzt werden, wird in einer Porcellan-

1) Pharm. Weekbl. 1895, Dec. 7. 2) Pharm. Post 1895, No. 28.

schale bei gelindem Feuer und beständigem Umrühren geschmolzen, dann wird die gleiche Menge gepulverten Zinksulfats auf einmal zugesetzt, bis zum Schmelzen gerührt und die klare Flüssigkeit in angewärmte und mit Oel ausgeriebene Metallformen gegossen. Nach dem Erkalten fallen die Stäbchen leicht aus der Form. Da die Stäbchen mit der Zeit verwittern und brüchig werden, empfiehlt es sich, dieselben nach dem Erkalten sofort einzeln in Glasröhrchen einzuschliessen und darin auch zu dispensiren[1]).

*Masse zu Bougies.* 4 Th. Oleum Cacao, 2 Th. Gummi arabicum pulv. mische man innig und füge unter fortwährendem Umrühren eine Mischung von 1 Th. Glycerin und 2 Th. Aq. dest. hinzu. Nöthigenfalls kann die Menge der Cacaobutter vermehrt werden[2]).

Nach Angabe von Kremel[3]) gewinnt man *elastische Cacaoöl-bougies* von solcher Festigkeit und Elasticität, dass man dieselben zu Spiralen drehen kann, in der Weise, dass man das Cacaoöl mit der Hälfte seines Gewichtes Gummipulver anstösst und für je 1 g dieser Mischung einen Tropfen Wasser zusetzt. Die gut durchgearbeitete Masse soll mit dem Kummer'schen Apparate in Stangen gepresst werden.

*Salbenstifte.* Audry[4]) empfiehlt eine neue Form der *Unna-schen Salbenstifte* und giebt als Grundmasse dafür folgende Vorschrift: Ol. Cacao 70 Th., Paraffin. solid. 10 Th., Ol. Olivar. 10 Th. Das Paraffin wird in einer Porcellanschale mit etwas Cacaobutter geschmolzen, dann der Rest des Ol. Cacao hinzugefügt und bei mässiger Wärme verflüssigt. Während dessen vermischt man in einem erwärmten Mörser die medicamentöse Substanz (2—15 %) mit dem Oel und fügt die vorher geschmolzene Masse hinzu. Bei stetem Agitiren lässt man die Masse halb erkalten, giesst oder presst sie dann in Glasröhren, welche vorher mit etwas Olivenöl eingefettet wurden, und verwahrt die nach vollständigem Erstarren leicht aus den Röhren zu entfernenden Stäbchen in Stanniol oder Seidenpapier. Zur längeren Aufbewahrung eignen sich wiederum Glasröhren am besten. Je nach dem zu verarbeitenden Medicament wechseln auch die Verhältnisse zwischen Oel, Paraffin und Cacaobutter.

Die Unna'sche Vorschrift für *Salben- und Pastenstifte* hat Monties[5]) in folgender Weise abgeändert: 5 Th. Paraffin und 75 Th. Cacaobutter werden bei mässiger Wärme geschmolzen, hierauf wird das mit 10 Th. Olivenöl in einem Mörser angeriebene Arzneimittel zugesetzt und die Masse halberkaltet in die Form gegossen.

Die mitunter zu beobachtende gelbliche Färbung der *Menthol-stifte* ist nach Schimmel u. Co.[6]) durch eine Verunreinigung der rohen Mentholkrystalle mit Eisenrost bedingt.

---

1) Monit. de la Pharm. 1895, 5. 2) Revue de Therapeutique. 3) Pharm. Post 1894, No. 51. 4) Monatsh. f. pract. Dermat. 1895, No. 10. 5) Revue de therap. med. chir. durch Pharm. Centralh. 1895, 318. 6) Ber. 1895, Apr.

## Capsulae.

Auf die *Nothwendigkeit der Untersuchung des Inhaltes der Gelatinecapseln* wurde in einem belgischen Fachblatt [1]) hingewiesen. Beispielsweise hat man in sogen. Kreosotcapseln ranziges Leinöl mit nur geringen Spuren von Kreosot gefunden. Santelholzölcapseln enthielten ein mit anderem Oele verdünntes Oleum Santali, ebenso wurde in Capseln, welche reines Apiol enthalten sollten, nur eine Lösung desselben in irgend einem anderen Oele gefunden.

Aus der Preisliste der Gelatinecapsel-Fabrik von G. Pohl in Schönbaum bei Danzig 1895 entnehmen wir nachstehende Angaben von allgemeinem Interesse. Für die *Verpackung und Aufbewahrung elastischer Capseln* ist Folgendes zu beachten: Dieselben ziehen vermöge ihres Glyceringehalts leicht Feuchtigkeit an, sie müssen daher in trockenen, am besten geheizten Räumen aufbewahrt werden; durch feuchtes Lagern trübe gewordene Capseln erhalten an einem warmen trocknen Orte ihr blankes Aussehen zurück. Sie sind ferner aus demselben Grunde sehr empfindlich gegen Staub, sie müssen sich daher in durchaus staubfreier Verpackung (ganz ungeeignet ist dazu Holzwolle) befinden, wenn sie ihr sauberes Aussehen behalten sollen. — Die *Dosirungsform der Quecksilbersalbe in elastischen, abgetheilten Gelatinedärmen* schliesst sich an die bekannte in Wachspapier an, ohne deren Unbequemlichkeit zu besitzen. Bei der Abgabe schneidet man von den einige Zeit vorher an einen kalten Ort gelegten Därmen mittels eines scharfen Messers und unter sanftem Druck die gewünschten Theile ab und bedeckt die Schnittflächen mit je einem der beigefügten Wachsblättchen. — Bei Benutzung der aus dünner, biegsamer Gelatine hergestellten, im Darme leicht löslichen *Suppositoriencapseln* wird die gebräuchliche Cacaoölmasse anstatt in Formen, halb erkaltet in die Gelatine-Suppositoriencapseln gegossen, oder wenn die Masse durch Anstossen erhalten ist, gedrückt und der Verschluss dadurch bewirkt, dass zuletzt ein zu jeder Capsel zugegebenes Verschlussstück aus leicht schmelzbarer Fettmasse aufgesetzt wird. Aehnlich ist die Verwendung der Suppositoriencapseln mit Schiebedeckel. — Ueber die *Dünndarmcapseln* (Capsulae keratinosae) schreibt Pohl: „Es ist bekannt, dass Pillen', welche mit reinem Keratin überzogen sind, nur dann der theoretisch an sie zu stellenden Anforderung völliger Unlöslichkeit im Magen genügen, wenn die Grundmasse derselben ein Fettgemisch von ganz bestimmten physikalischen Eigenschaften darstellt. Da sich nun aber letztere nicht bei der Verarbeitung von allen in Betracht kommenden Medicamenten erhalten lassen, so hat die Verwendung der keratinirten Pillen nicht die Ausdehnung gewonnen, welche man bei dem offenbar vorhandenen Bedürfnisse, ein Mittel zu besitzen, um Arzneistoffe

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1895, 138.

nur im Darm zur Wirkung gelangen zu lassen, beim Auftauchen derselben hätte erwarten sollen! Meine Dünndarmcapseln füllen jene Lücke im Arzneischatze aus. Ich habe es von vornherein verschmäht, meine Capseln mit Keratin überziehen zu wollen, sondern habe die Hülle der Capsel selbst so gewählt, dass dieselbe in Säuren unlöslich, in Alkalien leicht löslich ist, und dadurch eine Capsel geschaffen, mittels welcher jedes beliebige Medicament dem Darm zugeführt werden kann".

*Verfahren, um Flüssigkeiten, welche neben ätherischen bez. öligen zugleich wässrige Bestandtheile enthalten, in Gelatine- oder sonstige Capseln zu füllen.* D. R.-P. 79124 für Joh. Lehmann in Berlin. Sind gleichzeitig wässrige Lösungen und ölige Substanzen in Gelatinecapseln einzuschliessen, so macht sich der Uebelstand bemerkbar, dass die Capseln durch das vorhandene Wasser nach kurzer Zeit zerstört werden. Um dies zu vermeiden, setzt man die concentrirte wässrige Lösung der Gelatinemasse zu, bevor man aus ihr die Capseln formt. Das wasserlösliche Medicament befindet sich demgemäss in der Gelatinehülle und die öligen Bestandtheile bilden den Inhalt der Capsel.

Einen *Apparat zum Füllen von Gelatinecapseln mit flüssigen Arzneimitteln* hat K. Tschanter[1]) in Oppeln zusammengestellt.

Als practisches und dabei billiges *Instrument zum Füllen von Capseln* mit Flüssigkeiten empfiehlt Cikan[2]) ein gewöhnliches Augentropfröhrchen. — Was den *Verschluss der Capsulae gelatinosae* anbelangt, so reicht es nach Cikan vollständig aus, mittels eines nassen Pinsels den Rand der Capsel zu befeuchten, die andere Capselhälfte darüber zu stecken und durch Drehen derselben die Feuchtigkeit zu vertheilen. Gelatinelösung zu diesem Zwecke ist überflüssig.

## Chartae.

*Sublimatpapier* wird nach dem Supplement zur französischen Pharmakopöe dargestellt, indem mit einer Lösung von je 5,0 g Sublimat und Chlornatrium in 15,0 g destillirtem Wasser 20 Blatt Fliesspapier getränkt werden. Das Fliesspapier muss zuvor im Ganzen sehr sorgfältig mit 1 promille Salzsäure enthaltendem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen und trocknen gelassen werden. Es wird dann in entsprechend grosse rechteckige Stücke geschnitten und auf jedes 25 Tropfen obiger Lösung verwendet. Das Trocknen soll im Trockenschrank bei nicht über 30° stattfinden. Jedes Blatt ist bestimmt, durch Eintauchen in 1 Liter Wasser eine blau gefärbte Lösung mit 25 cg Sublimatgehalt zu geben. Zu diesem Zwecke soll jedes Blatt ausser dem vorschriftsmässigen rothen Etikett folgende Signatur mit blauer Indigofarbe darauf gedruckt oder geschrieben erhalten: „Sublimat 25 cg, Gift, Dosis für einen Liter Wasser". Das Papier muss vor Licht und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden.

---

1) Pharm. Ztg. 1895, 381 (Abbildg.); Pharm. Centralb. 1895, 229 (Abbildg.). 2) Pharm. Post 1895, Nr. 20.

Zur *Bestimmung des Sublimatgehaltes in Sublimatpapier* empfehlen Evesque und Lahadie[1]) folgendes Verfahren: In einen 500 cc-Kolben wird das aufgerollte Sublimatpapier gegeben und allmählich warmes Wasser zugegossen. Nachdem man häufig umgeschüttelt hat und die Flüssigkeit erkaltet ist, füllt man auf 500 cc auf. Von der so erhaltenen Lösung giesst man einen Theil in eine Bürette mit $^1/_1$ Theilung und lässt nun tropfenweise zu einer Mischung fliessen, die bereitet ist aus 10 cc einer Jodkaliumlösung 4,9 : 1000, 50 g krystallisirtem Magnesiumsulfat und 30 Tropfen Salzsäure. Ein bleibender rother Niederschlag zeigt das Ende der Reaction an. Die Berechnung des Sublimatgehaltes ergiebt sich aus dem Folgenden: 1 Aequivalent Sublimat oder 135,5 g erfordern 2 Aequivalente Kaliumjodid oder 332 g, um einen dauernden Niederschlag entstehen zu lassen. 2 g Sublimat entsprechen somit 4,9 g Kaliumjodid; 10 cc der angewandten Kaliumjodidlösung zeigen also 0,02 g Sublimat an. Hat man beispielsweise 10,2 cc der Sublimatlösung bis zur Entstehung des Niederschlags aus der Bürette zutröpfeln lassen, so berechnet sich der Gesammtgehalt des untersuchten Papiers an Sublimat nach der folgenden Formel:

$$p = \frac{0{,}02 \times 500}{10{,}2} = 0{,}980 \text{ g}$$

Durch das Arbeiten bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Magnesiumsulfat und in saurer Lösung soll die Dissociation des Niederschlages, wie sie bei dem Verfahren von Personer beobachtet wird, vermieden werden.

## Collodia.

Ein *wasserlösliches Collodium* soll nach Revue de chim. industr. dadurch herzustellen sein, dass man die fertige Collodiumwolle mit Natronhydrat bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff behandelt. Die so erhaltene Masse wird dann in kochendem Wasser aufgelöst.

*Salol-Collodium.* Nach Angaben der Médicine moderne soll sich Schiessbaumwolle beim Eintauchen in die durch Zusammenreiben von Salol mit Kampher entstehende Flüssigkeit nach und nach aufblähen und nach dem Umrühren eine gallertartige Masse wie Collodium geben. Sie soll sich nach dem Verdunsten des Kamphers in einen fest haftenden Lack verwandeln, der vielleicht bei gewissen Verbänden gebraucht werden könne.

## Elixire.

*Eisenchininelixir.* Das Eisenchinincitrat der meisten Pharmakopöen ist eine Doppelverbindung, in der sich das Eisen als Oxydsalz findet. Eine Ausnahme macht das Chinin. ferrocitricum des Deutschen Arzneibuches, welches das Eisen theilweise als

1) Arch. de Med. et de pharm. milit. 1895. Juli.

Oxydulsalz enthält. Frisch bereitet und in verdünnter Lösung ist es noch vollkommen Oxydulsalz, das sich erst beim Eindampfen und Trocknen theilweise in Oxydsalz umwandelt. Daher geht die grüne Farbe, die dem Oxydulsalz eigenthümlich ist, allmählich in braun oder braunroth über, je nach dem Grade der Oxydation. Siboni (Boll. Chim. Farm. 14, 417) vermeidet diese Veränderung durch Zuführung einer kleinen Menge reinen Eisendrahtes und hält es ausserdem für zweckmässiger, die Bestandtheile des Eisenchinincitrats in solchen Mengen anzuwenden, dass sie der Formel: $\begin{matrix} CH_2COO \\ COHCOO \end{matrix}\rangle Fe \quad \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}\rangle Chinin \quad \begin{matrix} COHCOO \\ CH_2COO \end{matrix}\rangle Fe$ entsprechen. (Das Chinin. ferrocitric. der Ph. III enthält nur etwa den 6. Theil der dieser Formel entsprechenden Chininmenge). Die Herstellung dieses Präparates nimmt man in der Weise vor, dass man überschüssiges Chinin einige Minuten lang mit Eisencitratlösung kocht und nach dem Erkalten filtrirt. Die grüne Lösung lässt sich ein wenig concentriren, ohne die Farbe zu verändern; bei weiterem Eindampfen wird sie jedoch braun. Siboni verhindert auch hier die Oxydation durch Zufügung von etwas Eisendraht und erhält das Doppelcitrat nach obiger Zusammensetzung in schönen glänzenden dunkelgrünen Blättchen, die wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. — Siboni glaubt daraufhin, dass auch die anderen Chinaalkaloïde zu ähnlichen Doppelverbindungen befähigt sind, und giebt deshalb gleichzeitig noch eine Vorschrift zur Darstellung eines Eisenchininelixirs: Es werden 2,5 g Ferr. pulv. in einem geringen Ueberschuss (10 g) Citronensäure unter Zugabe von 500 cc Wasser gelöst. Ausserdem stellt man sich durch 24stündiges Digeriren von 50 g gepulverter Chinarinde mit 20 cc verdünnter Salzsäure (0,6 % HCl), Ausfällen der filtrirten Lösung mit 3 %iger Natronlösung und Auswaschen des Niederschlages ein Gemisch der Chinabasen her, welches mit der Eisencitratlösung vereinigt wird. Wenn nach längerem Schütteln vollständige Lösung eingetreten ist, fügt man noch 1—2 g Citronensäure, 250 g Zucker, 350 cc Zimmtspiritus, der mit 1 cc Orangenessenz, 1/3 cc Limonenessenz und 1/2 cc Corianderessenz vermischt ist, hinzu und bringt das Ganze mit Wasser auf das Volumen von einem Liter. Man kann das so erhaltene Elixir durch etwas Santelholztinctur roth färben oder braun durch etwas Süssholzextract.

20 cc des so gewonnenen Elixirs enthalten demnach 0,05 g Eisencitrat und an Chinaalkaloïden, was in 1 g der Rinde enthalten ist.

Für Kinder schlägt Siboni ein Elixir mit weniger Eisen und einem grösserem Zuckergehalt vor. Er empfiehlt 1 g Eisen, 5 g Citronensäure und 650 g Zucker auf einen Liter Elixir zu nehmen, das im Uebrigen in der angegebenen Weise zubereitet wird.

---

1) Bollet. Chim. Farm. 14. 417.

**Emplastra.**

Zu einer *Heftpflastermasse*, welche keine Reizerscheinungen hervorbringt (wie bei Kautschukpflaster) und neben heilenden Eigenschaften eine sehr gute Klebkraft zeigt, giebt Bernegau[1]) folgende Vorschrift: Natr. borosalicylic. 10,0 werden mit flüssigem Adeps benzoïn. 20,0 angerieben und zu einer Mischung von Empl. adhaesiv. 2500,0 mit Empl. plumbi spl. 125,0 zugefügt, das Ganze auf dem Dampfbade gut durchgerührt und vermittels einer geeigneten, warm zu haltenden Maschine auf Schirting aufgestrichen.

Für Extensionsverbände aus Filzstreifen verwendet Heusner[2]) eine *aufgelöste Heftpflastermasse (flüssiges Heftpflaster)* nach folgendem Recept: Cera flava 10, Resina Damar 10, Colophonium 10, Terebinthina 1, Aether 55, Spiritus 55, Oleum Terebinthinae 55. Die Flüssigkeit kann in einer verstöpselten Medicinflasche beliebig lange aufbewahrt werden. Zum Gebrauch wird die Flüssigkeit mittels eines eingesetzten Zerstäubungsröhrchens, welches mit dem Munde angeblasen wird, auf das betreffende Glied verstäubt, worauf handbreite Filzstreifen, welche auf der Aussenseite mit fester Leinwand übernäht sind, umgelegt werden. Die Filzstreifen werden erst mit einer trockenen, dann mit einer nassen Gazebinde fest umwickelt.

*Heftpflaster-Schachtel.* Unter der Bezeichnung „Gut Heil" bringt die Firma Clemens Breul in Barmen zurechtgeschnittene Heftpflaster in den Handel. Ein Schiebeschächtelchen aus Blech enthält in gestanzten Vertiefungen von verschiedener Form 30 Heftpflästerchen (rund, länglich, oval) zum Gebrauch fertig zurechtgeschnitten.

*Emplastrum Cantharidum.* E. Meyer[3]) schützt das Pflaster vor dem Ansatz von Schimmel dadurch, dass er Blechhülsen in Form der sog. Stiefelschachteln anfertigen lässt und auf den Boden dieser Hülsen eine perforirte Salbenschachtel, die mit 20 %igem Carbolöl getränkte Watte enthält, legt. Die darüber befindlichen Pflaster kommen auf diese Weise mit dem Carbolöle nicht in directe Berührung, halten sich aber unbegrenzt lange schimmelfrei. — Süss[4]) kommt zu demselben Resultate dadurch, dass er das Pflaster mit Ol. Lini ausrollt. Es bildet sich sehr bald eine sehr feine feste Firnissschicht, welche vor Feuchtigkeit und Schimmelbildung Schutz bietet. — Auch das Bestreichen der einzelnen Stangen mit einer dünnen alkoholischen Colophoniumlösung oder das Aufbewahren derselben über frisch gebranntem Kalk soll zu dem gewünschten Ziele führen, während von anderer Seite empfohlen wird, das hart gewordene Pflaster durch vorsichtiges Durchziehen durch eine Spiritusflamme an allen Stellen, besonders auch an den Bruchstellen, etwas anzuschmelzen.

*Emplastrum salicylicum saponatum;* Vorschrift von Klotz[5]).

1) Pharm. Ztg. 1895, 809. 2) Wiener klin. Rundschau 1895, 614.
3) Pharm. Ztg. 1895, Nr. 54. 4) ebenda Nr. 56.
5) Monatsbl. d. New-Yorker Deutsch. Apoth.-Ver.

40 Th. Emplastrum saponatum, 40 Th. Emplastrum Lithargyri simplex, 15 Th. Vaselinum, 5 Th. Acidum salicylicum.

**Emulsiones.**

Eine Vorschrift zu *Lanolinemulsion* macht Crusius[1]) bekannt. Man erwärmt in einem Porcellanmörser 3 g Lanolin, verreibt mit der flüssigen Masse 10 g Gummi arabic. und fügt in kleinen Dosen unter fortwährendem Rühren heisses Wasser bis zum Gesammtgewicht von 200 g hinzu. Die fertige Emulsion ist durch Watte zu giessen.

*Leberthran-Emulsion;* Vorschrift von Emil Roller[2]). 4 Th. Gummi pulverat., 16 Th. Leberthran, 8 Th. Wasser werden emulgirt, hierauf 4 Th. Wasser und alsdann allmählich 24 Th. Leberthran, 4 Th. Wasser hinzugefügt. Der fertigen Emulsion werden wiederum allmählich hinzugesetzt 24 Th. Leberthran, 16 Th. Zuckersirup, und dann 1 Th. Calciumhypophosphit, 1 Th. Natriumhypophosphit, 1 Th. Kaliumhypophosphit gelöst in 32 Th. Wasser. Diese Emulsion ist dünn wie Milch und setzt nicht ab.

*Haltbare und geschmacklose Phosphor-Leberthranemulsion* [3]). Ol. Jecor. Aselli 250,0, Tragacanth. pulv. 1,0, Saccharin. 0,2, Natr. bicarbon. 0,1, Vitell. Ovi No. II, Tinct. Benzoës. 3,5, Chloroform. 2,0, Ol. Amygd. amar. aeth. (blausäurefrei!) gtt. X, Spiritus vini Cognac. 10,0, Natr. hypophosphoric., Calc. hypophosphoric. āā 10,0, Aq. dest. q. s. ad 500,0. Man löse das Saccharin und Natr. bicarbon. in ca. 150,0 Aqua, schütte den Traganth in einen trocknen Mörser und reibe ihn mit etwas Ol. Jecor. an, füge die Eidotter hinzu, rühre kräftig um und gebe unter stetem Umrühren abwechselnd die Saccharinlösung und das Ol. Jecor. Aselli in kleinen Portionen hinzu. Die Quantität Ol. Jecor. und Wasser muss jedesmal vollständig incorporirt sein, bevor ein neuer Zusatz gemacht wird. Alsdann reibe man das Natr. und Calc. hypophosphoric. mit 50,0 Aq. an und füge unter weiterem Umrühren dieses, sowie Tinct. Benzoës, Chloroform., Ol. Amygdal. und Spiritus dem Vorigen hinzu. Eventuell noch Aq. dest. q. s. ad 500,0.

Zur Darstellung grösserer Mengen einer haltbaren und schmackhaften *Leberthranemulsion* wird in L'Union Pharm. folgende Vorschrift empfohlen: Ol. Jecoris 4 kg, frische Milch 4 kg, Pankreatin 100 g, Natr. hypophosphoros. 120 g, Gummi arabic. pulv. 20 g, Glycerin 4 kg, Calc. hypophosphoros. 120 g, Essentia Citri 12 g. Man löst erst das Gummi arabic. und Pankreatin in der Milch und fügt die Lösung der Hypophosphite in Glycerin hinzu. Dann emulgirt man nach und nach den Leberthran mit der vorher erhaltenen Flüssigkeit und setzt zuletzt die Citronenessenz hinzu.

Zum *Emulgiren des Leberthrans* werden nach Gay[4]) folgende Stoffe verwendet: Gummi arabicum, Gummi Traganth, Gummi und Stärke, Glycerin, Glycerin und Gummi, Gelatine, Eigelb, conden-

1) Pharm. Ztg. 1895, Nr. 50. 2) Monatsbl. d. N.-Y. Deutschen Apoth.-Ver. durch Pharm. Centralh. 1895, 419. 3) Union. pharm. durch Pharm. Ztg. 1895, 258. 4) Rép. de Pharm. 1895, 241.

sirte Milch, Saponin, Malzextract, Pankreatin, Pepton, kohlensaures Natron, Kalkwasser und Glycerin, Zuckerkalk. Verfasser schliesst Saponin, weil es nicht ohne Gefahr ist, von der Verwendung gänzlich aus und giebt den Gummisorten den Vorzug. Eine sehr lange Haltbarkeit der Emulsionen ist nicht zu erreichen, doch muss ein rasches Umschütteln der Flasche genügen, um dieselbe wieder herzustellen. Der Leberthrangehalt der Emulsion soll 50 % betragen. Der Geruch ist schwer zu verdecken, leichter der Geschmack durch Zusatz von versüssenden Mitteln, wie Zucker und verschiedene Sirupe, Glycyrrhizin (50—60 g auf 1 kg Leberthran), Saccharin (0,05—0,2 g auf 1 kg Leberthran), doch fragt es sich, ob letzteres besonders bei kranken Kindern und längerem Gebrauche zu empfehlen ist; aromatische Mittel, wie Bittermandel-, Citronen-, Neroli-, Eucalyptus-, Pfefferminz-, Zimmt-, Wintergrün-, Anis- und Sassafrasöl, Vanillin, gebrannter Kaffee, Cognac, Kirsch und Rum, sind gleichfalls zu empfehlen. Als Conservirungsmittel leistet Glycerin sehr gute Dienste. Auf Grund seiner Erfahrungen stellt Gay zwei Vorschriften auf, wovon die eine eine dicke rahmartige Emulsion, die andere eine flüssige liefert. Dieselbe lautet: Oleum Jecoris Aselli 500, Saccharum album subtil. pulv. 190, Gummi arabicum pulv., Gummi Traganth pulv. je 5, Infusum Coffeae tostae 200, Rum oder Kirsch 100. Man mische im Mörser Zucker und Gummi, im betreffenden Glase den Leberthran mit dem erkalteten Kaffeeaufguss durch Schütteln, giesse einen Theil davon in den Mörser und rühre es gut durcheinander. Dann wägt man den Rum zum übrigen in die Flasche und rührt das Gemisch langsam unter die Emulsion. Bei Bereitung der dünnflüssigen Emulsion verwendet man anstatt des Traganths noch eben so viel arabisches Gummi. Die Farbe der Emulsion ist die des Milchkaffees; Geruch und Geschmack sind möglichst verdeckt, doch lassen sich hier noch nach Belieben Aenderungen vornehmen. Will man den Alkohol weglassen, so erhöht man die Menge des Kaffeeaufgusses auf 300 g. Als Geschmackscorrigens kann man 20—30 Tropfen Bittermandelöl auf das Kilo Emulsion zusetzen, oder man kann den Kaffee überhaupt ganz weg lassen und ihn durch ein ätherisches Oel und ein aromatisches Wasser ersetzen. Von Medicamenten kann man im flüssigen Theile lösen: unterphosphorigsaures Natrium und Calcium, glycerinphosphorsaures Natrium und Calcium, Jodalkalien, arsensaures Natrium, lösliche Eisensalze etc. Statt der angegebenen Flüssigkeiten kann man auch Kalkwasser nehmen; man erhält so eine sehr beständige Emulsion. Im Leberthran kann man Arzneimittel lösen, die das Wasser nicht aufnimmt, wie Kreosot, Guajakol, Eucalyptol, Jod, Jodoform etc. Zum Schluss giebt Verfasser ein Beispiel zu einer Emulsion: Oleum Jecoris Aselli 500 g, Oleum Amygdalarum aeth., Oleum Gaultheriae je gtts. XX, Saccharum subt. pulv. 190 g, Gummi arabicum pulv., Gummi Tragacantha pulv. je 5 g, Aqua destillata 285 g, Natrium hypophosphorosum 5 g, Calcium hypophosphorosum 10 g.

## Extracta.

Ueber die *Bestimmung des Extractgehaltes (Extractausbeute) in Drogen* hat E. Dieterich[1]) im Jahre 1893 erstmalig Aufstellungen gemacht. Im Nachstehenden sind die im Jahre 1894 ermittelten Zahlen in gekürzter Form wiedergegeben; mehrere derselben zeigen gute Uebereinstimmung mit den vorjährigen, andere zeigen bedeutend höhere oder niedrigere Werthe, noch andere betreffen im Vorjahre nicht bearbeitete Drogen.

| | °/₀ bei 100° C. getrocknetes Extract | |
|---|---|---|
| | a) wässeriges | b) alkoholisches |
| Cortex Cascarae Sagradae . . . . . . | — — | 24,10—29,45 |
| „ Cascarillae . . . . . . . . . . | 4,80 | — — |
| Folia Sennae . . . . . . . . . . . | 30,00—32,65<br>26,00—32,00 | — — |
| Fructus Juniperi . . . . . . . . . | 28,10—37,40 | — — |
| Radix Liquiritiae hispanica . . . . . | 15,32—26,15 | — — |
| „ „ russica . . . . . . | 26,45—34,45 | — — |
| „ Rhei . . . . . . . . . . . . | 28,57—41,60 | 34,00—51,65 |
| „ Senegae . . . . . . . . . . | — — | 24,95—33,85 |
| Rhizoma Hydrastis . . . . . . . . . | — — | 18,90—28,00 |

Ueber *verschiedene Methoden zur Bestimmung der Alkaloïde in narkotischen Extracten und starkwirkenden Drogen* hat E. Dieterich[2]) seine Erfahrungen mitgetheilt. Das Schweissinger'sche Verfahren beruht bekanntlich auf der Ausschüttelung der alkalisch gemachten Extractlösung mit einer Aether-Chloroformmischung und Bestimmung der gelösten Alkaloïde durch Wägung des Abdampfrückstandes oder Titration. Nach dem Helfenberger Aetherkalkverfahren werden die Alkaloïde aus den mit Calciumoxyd aufgeschlossenen Extracten durch Ausziehen mit Aether gewonnen. Bei dem Verfahren von van Ledden-Hulsebosch werden die alkalischen Extractlösungen in einem besonderen Apparate mit Aether ausgezogen (perforirt). Vergleichende Prüfungen dieser Methoden ergaben etwas von einander abweichende Werthe, von denen die nach der Helfenberger Methode erhaltenen durchweg höher waren, als die nach den beiden anderen Methoden. Bei einigen Extracten fielen die Werthe nach Schweissinger höher aus als nach van Ledden-Hulsebosch. Hiernach würde die Helfenberger Methode den Vorzug vor den beiden anderen verdienen, wogegen sich die Schweissinger'sche durch ihre grössere Einfachheit auszeichnet, da sie mit Hülfe eines Arzneiglases und einer Porcellanschaale ausführbar ist. Bei chlorophyllhaltigen Extracten wendet man nach Dieterich am besten das Schweissinger-Sarnow-sche Verfahren an; man hat nur nöthig, vor dem Zusatze des Ammoniaks die wässerige Extractlösung durch Filtriren vom Chloro-

1) Helfenb. Annal 1894, 15. 2) Pharm. Centralh. 1895, 163.

phyll zu befreien. Weiter kann man auch das Perforationsverfahren anwenden, muss aber vorher die angesäuerte Lösung ausziehen und auf diese Weise das Chlorophyll entfernen. Das Aetherkalkverfahren ist in diesem Falle ungeeignet. Die Titration der Alkaloïde betreffend so sind folgende Puncte zu berücksichtigen: 1. Es ist in einer Porcellanschaale und zwar direct zu titriren. 2. Als Indikator benutzt man am besten 1—3 Tropfen Hämatoxylinlösung (1 : 100). 3. Bei Extractum Strychni ist die indirecte Titration vorzuziehen (Lösen in $^1/_{20}$ Säure und Rücktitriren mit $^1/_{20}$ Kalilauge).

Van Ledden-Hulsebosch[1]) bemerkt hierzu, dass Dieterich mit Extracten von unbekanntem Gehalt experimentirte und es unterliess, Controlversuche mit gewogenen Quantitäten reinen Alkaloïds der betreffenden Pflanzen in indifferenten Extracten vorzunehmen. Da die Helfenberger Methode die grösste Ausbeute an Alkaloïd lieferte, musste dieser der Hauptvorrang zuerkannt werden. Dieterich versäumte aber die mit der Aether-Chloroformmischung (Schweissinger-Sarnow) ausgeschüttelte, bezw. mit Aether (van Ledden-Hulsebosch) perforirte Extractlösung noch auf die etwaige Anwesenheit bez. den Gehalt an Alkaloïd zu prüfen, und meint, dass bei diesen Methoden ein kleiner Theil der Alkaloïde in Lösung bliebe, was er im letzten Falle allerdings mit Leichtigkeit hätte feststellen können. Ebenso gewagt wäre es, im entgegengesetzten Falle von vermuthlich anwesenden Kalkpartikelchen zu reden, welche die hohen Zahlen der Helfenberger Methode bedingt hätten. Damit man die richtige Wahl der Methode zur Bestimmung der Alkaloïde in den narkotischen Extracten treffen kann, ist es erforderlich, festzustellen: 1. welche der drei in Betracht kommenden Methoden die ganze Ausbeute an unverändertem reinem Alkaloïd liefert; 2. ob die Verwendung von Chloroform in der Aether-Chloroformmischung den Titrationswerth auch beeinträchtigen kann. Sind auch diese Puncte zum Vortheile der Schweissinger-Sarnow'schen Methode klar gestellt, so ist Dieterich beizupflichten, welcher dieser Methode wegen der von ihm angeführten Ursachen den Hauptvorrang zuspricht.

L. van Itallie[2]) hat das von ihm im Jahre 1888 veröffentlichte Verfahren zur *Werthbestimmung der narkotischen Extracte* modificirt. Er unterlässt es, das überschüssige Blei mittels verdünnter Schwefelsäure zu entfernen, und benutzt zur Ausschüttlung der Alkaloïde eine Mischung von 75 g Aether und 25 g Chloroform, mittels welcher die Alkaloïde leicht gelöst und schon bei einmaligem Ausschütteln vollständig extrahirt werden sollen. Man verfährt zur Gehaltsbestimmung narkotischer Extracte nach Itallie beispielsweise in folgender Weise: 3 g Extr. Belladonnae, Hyoscyami oder Aconiti werden nach Hinzufügen von drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:6) in 20 cc Wasser sorgfältig unter Vermeidung jeden Verlustes aufgelöst. Dieser Lösung fügt man

1) Pharm. Centralh. 1895, 205. 2) Apoth. Ztg. 1895, 235.

10 cc Bleiacetatlösung (1 : 10) zu, wodurch eine beträchtliche Trübung entsteht. Nach dem Absetzen werden 16 cc durch ein trocknes Filter in einen Schüttelcylinder abfiltrirt und diesen 40 cc der Aetherchloroformmischung nebst 4 cc Ammoniak zugefügt. Nach kräftigem Schütteln während einer Minute hat sich das Volumen der Aetherchloroformmischung etwas verringert und muss wieder auf 40 cc ergänzt werden. Man schüttelt dann nochmals eine Minute lang und lässt die Flüssigkeiten ordentlich absetzen. Nachdem dies geschehen, werden 25 cc der klaren Aetherchloroformschicht in ein Kölbchen abgefüllt und abdestillirt. Der so erhaltene Alkaloïdrückstand entspricht einem Gramm des Extractes. Man löst ihn in einigen Kubikcentimetern säurefreien verdünnten Weingeistes, giebt die Lösung in ein Porcellanschälchen und titrirt mit $^1/_{100}$-Normalsäurelösung mit Hämatoxylinlösung (1 : 100) als Indicator. Bei sorgfältiger Arbeit und einiger Uebung erzielt man auf die eben beschriebene, verhältnissmässig einfache Art sehr genaue und zuverlässige Resultate.

Die *Herstellung von Extracten durch Erschöpfung der Droge mit Kochsalzlösung* hat L. Bernegau[1]) ausgeführt (s. Extractum Secalis cornuti).

*Darstellung vegetabilischer Extracte.* D. R.-P. No. 80267 für G. Fr. Meyer. Die Vegetabilien werden zerkleinert, mit ungefähr 10 % Kochsalz gemischt, einige Zeit mit diesem stehen gelassen und dann abgepresst. Die so erhaltene Soole wird im Vacuum zur Sirupskonsistenz eingedickt und vermittels der Osmose vom grössten Theile des Kochsalzes wieder befreit. Zuletzt dampft man zur Extractdicke ein.

L. Bernegau[2]) tritt in einigen Veröffentlichungen gegenüber der Meyer'schen Patentschrift für die Wahrung der Originalität seines Verfahrens ein, welches, wenn auch im Princip dem Meyer'schen ähnlich, in der Ausführung wesentlich anders sich gestaltet. Meyer hatte bei seiner Patentanmeldung lediglich die Verwerthung der Abfallstoffe der Gemüseconserven der Conservenfabriken im Auge, während Bernegau's erste bereits im August 1893 ausgeführten Versuche die Herstellung von Kaffee-, Thee- und Kola-Extract bezweckten, die in der weiteren Ausführung der Versuche naturgemäss zur Herstellung pharmaceutischer Extracte führten. Das Meyer'sche Verfahren ist für pharmaceutische Extracte, wie für Kaffee-, Thee- und Kola-Extract gar nicht ausführbar, da durch den Osmoseprocess wirksame Bestandtheile mit entfernt werden würden.

Eine *Prüfung der in das Deutsche Arzneibuch aufgenommenen Fluidextracte* wurde bisher nicht vorgeschrieben. Das einzige Kriterium nach der Pharmakopöe bildet vorläufig die Farbe des fertigen Productes, während auf den Gehalt an wirksamen Bestandtheilen, an Alkohol oder vielleicht auch auf einen Gehalt an

---

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 89 und 171. 2) Apoth. Ztg. 1895, 335 und 477.

„Verlängerungsmitteln" zur Zeit noch nicht zu prüfen ist. Jedenfalls ist die Angabe des D. A.-B., das Fluidextract sei braun u. s. w., fast werthlos, da die gewünschte Farbe unter allen Umständen hergestellt werden kann. Besser und zweckmässiger wäre es wohl, wenn man den Gehalt an festen Bestandtheilen bezw. der wirksamen Bestandtheile und die Zusammensetzung des Lösungsmittels controliren liesse. Und ebenso nothwendig wäre es jedenfalls, wie dies bei anderen Extracten noch jetzt geschieht, auf directe Verunreinigungen, z. B. Metalle, und auf sogen. Verlängerungen prüfen zu lassen. Wenn man auf andere Weise auch nicht so leicht im Stande ist, den Gehalt der Fluidextracte an wirksamen Bestandtheilen zu bestimmen, so sollte doch wenigstens dem Lösungsmittel grössere Aufmerksamkeit gewidmet werden, denn schon aus der Zusammensetzung dieses kann man annähernd auf die Güte und Brauchbarkeit des fertigen Productes schliessen. Es ist jedenfalls nicht gleichgültig, ob ein Extr. Frangulae fluidum mit einer Mischung von 3 Th. Wasser mit 7 Th. Weingeist oder mit einer schwächeren Weingeistmischung dargestellt wurde. Im Allgemeinen lässt sich der Alkoholgehalt der Fluidextracte durch das spec. Gewicht derselben nicht feststellen, da der Extractgehalt der einzelnen Präparate sehr verschieden ist. Man könnte aber recht gut für jedes einzelne Extract ein specifisches Gewicht (natürlich innerhalb eines gewissen Spielraumes) vorschreiben und hätte damit ein halbwegs brauchbares Kriterium für den richtigen Alkoholgehalt derselben. Auch die Mischbarkeit mit Wasser bietet ein solches und sollte demzufolge in Zukunft für jedes einzelne Extract genau angegeben werden. Wie nothwendig derartige Bestimmungen sind, zeigt eine Arbeit von Hausmann [1]), in welcher zahlreiche Handelssorten amerikanischer Fluidextracte einer Untersuchung auf ihren Alkoholgehalt unterworfen werden. Das Resultat von Hausmann's Untersuchungen zeigte, dass fast keins der Präparate mit dem vorgeschriebenen Alkoholgemisch dargestellt war, sondern dass im Durchschnitt 15—50 % Alkohol gespart, die Droge also nicht vorschriftsmässig extrahirt worden war. Ebenso nothwendig wie die Bestimmung des Alkoholgehaltes ist die Normirung des Gehaltes an Zucker, selbstverständlich innerhalb practisch verwerthbarer Grenzen. Jedenfalls muss man bei der Feststellung irgend welcher bestimmter Menge nicht nur auf einen eigentlichen Zuckergehalt der Droge, sondern auch darauf Rücksicht nehmen, was sich infolge der Invertirung bei der Extractdarstellung eventuell bilden kann. Durch sorgfältige Versuche mit Präparaten aus verschiedenen Portionen derselben Droge werden sich die nothwendigen Grenzzahlen gewiss feststellen lassen. Ein Zuviel wird dann irgend welche unerlaubte Beimischung, ein Zuwenig aber eine unrationelle Darstellungsweise der Extracte (Karamelirung u. s. w.) erkennen lassen. Hausmann hat auch bezüglich des Gehaltes an Glykose bezw. glykoseähnlichen Stoffen bei seinen zahlreichen Untersuchungen Abweichungen bis zu 50 % von dem

1) Journ. of Pharm. 1895, Nr. 67.

durch Controlarbeiten festgestellten Normalgehalt beobachten können. Auch Kupfer und Zinn hat er in dem grössten Theile der gekauften Fluidextracte nachgewiesen, ein Beweis dafür, dass wir mit Recht auch eine Prüfung der Fluidextracte auf metallische Verunreinigungen verlangen müssen. Die gewöhnlichen Extracte lässt das D. A.-B. auf Kupfer prüfen, die Extracta fluida merkwürdiger Weise nicht.

Die *Bestimmung des Extractgehalts einiger Drogen, welche zu Fluidextracten verwendet werden*, hat O. Linde[1]) ausgeführt. Verfasser hatte früher den Vorschlag gemacht, die Fluidextracte ganz auf kaltem Wege, ohne Eindampfen des Nachlaufs, herzustellen und dieselben alsdann auf einen bestimmten Gehalt an Extractivstoffen (Trockenrückstand) einzustellen. Linde selbst bringt derart bereitete Extracte in den Handel. Um die Einstellung zu ermöglichen, ist die Ermittelung des durchschnittlichen Extractgehalts der betreffenden Droge erforderlich. Ist dieser Werth bekannt, so verläuft die Darstellung der Linde'schen Fluidextracte in der Weise, dass mit dem vom Arzneibuch vorgeschriebenen Extractionsmittel so lange percolirt wird, bis die Gesammtmenge des Percolats jenen ermittelten Trockenrückstand zeigt, was an einer Probe durch Eindampfen u. s. w. festgestellt wird. Von dem, was alsdann noch nachläuft, wird der erste Theil zur Durchfeuchtung, der Rest zur eigentlichen Percolation neuer Drogenmengen verwendet. — Linde hat jetzt neue Bestimmungen des Extractgehalts verschiedener Drogen ausgeführt, um weitere Anhaltspuncte für die Einstellung der Fluidextracte zu gewinnen. Die Methode war folgende: 10 g der mittelfein gepulverten, scharf ausgetrockneten Droge wurden mit 100 cc des gleichen Menstruums, wie es zur Bereitung des betreffenden Fluidextractes gebraucht wird, in einer verkorkten Flasche unter häufigerem Umschütteln 3 Tage lang macerirt. Von dem Filtrat wurden 20 cc in einem gewogenen Schälchen bis zum constanten Gewicht eingedampft. Der Rückstand wurde gewogen. Die gefundenen Werthe sind nachstehend zusammengestellt:

| Droge | Zusammensetzung des Menstruums. Spiritus | Wasser | Extractgehalt der wasserfreien Droge | Extractgehalt der lufttrockenen Droge |
|---|---|---|---|---|
| Cort. Casc. Sagr. . . | 3 | 7 | 26,5—28,0 % | 23,85—25,2 % |
| Desgl. entbittert . . | 3 | 7 | 23,0 „ | 20,7 „ |
| Cort. Condurango . . | 1 | 3 | 15,5 „ | 13,9 „ |
| Cort. Frangulae . . | 3 | 7 | 21,5 „ | 19,3 „ |
| Desgl. entbittert . . | 3 | 7 | 19,6 „ | 17,6 „ |
| Cort. Viburn. prun. . | 2 | 1 | 26,6 „ | 23,9 „ |
| Fol. Hamamel. . . . | 1 | 2 | 24,0 „ | 21,6 „ |
| Fruct. Belae . . . . | 1 | 4 | 32,5 „ | 29,2 „ |
| Radix Colombo . . . | 1 | 1 | 16,5 „ | 14,8 „ |
| Rhiz. Hydrastis . . . | 7 | 3 | 24,0 „ | 21,6 „ |
| Secale cornut. . . . | 1 | 4 | 17,1 „ | 15,3 „ |

1) Pharm. Centralh. 1895, 381.

Zur Entbitterung von Cort. Cascarae und Frangulae wurden 10 g der scharf getrockneten Droge mit 1 g Magnesia ust. und 20 g Wasser zusammengemischt, nach 24stündiger Digestion getrocknet, gerieben und wie oben angegeben behandelt. Ein Theil der Extractivstoffe scheint hierdurch unlöslich zu werden, wenigstens ist die Ausbeute an diesen geringer, als ohne die Behandlung mit Magnesia usta. Bei Cortex Cascarae fällt das besonders auf; dieselbe Rinde, welche sonst 28 % Extractivstoffe ergab, lieferte nach dem Entbittern nur 23 %. — Zur Darstellung von Fluidextracten in der vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Concentration ist für die Einstellung der Extractgehalt der lufttrockenen Droge, Rubrik 3, maassgebend. Bei Berechnung dieser Werthe ist ein Feuchtigkeitsgehalt von 10 % der lufttrockenen Droge angenommen. Bei Ext. fluid. Condurango käme noch eine entsprechende Menge Glycerin hinzu.

Einen werthvollen Beitrag zur *Bereitung der narkotischen Extracte* lieferte L. van Itallie [1]). Derselbe erhielt bei Befolgung der Vorschrift der niederländischen Pharmakopoe, welche bei der Bereitung der Extracte von Aconitum, Atropa Belladonna und Hyoscyamus niger frisches, im Lande cultivirtes Kraut vorschreibt, Extracte mit wesentlich geringerem Alkaloïdgehalt (besonders Extractum Hyoscyami), als beispielsweise E. Dieterich in den Jahren 1888—1894 gefunden hat; der Grund hierfür ist allein in den Pflanzen zu suchen. Verf. hält es darnach für nothwendig, durch wiederholte Untersuchungen zu ermitteln, ob die Pharm. Nederl. mit der Bereitung der Extracta narcotica auf dem richtigen Wege ist. — Verf. hat auch einige Untersuchungen angestellt, um eine bessere Methode für die Darstellung von narkotischen Extracten zu ermitteln als die, welche von der Niederl. Pharmakopoea angegeben wird. Bekanntlich lässt die letztere das frische Kraut zerschneiden, quetschen und auspressen; die ausgepresste Masse wird mit Wasser befeuchtet und abermals ausgepresst. v. Itallie giebt folgende Vorschrift: 100 Th. des frischen Krautes werden zerschnitten, gequetscht und ausgepresst. Die ausgepresste Masse wird mit 50 Th. Wasser gemischt und während einer halben Stunde auf dem Wasserbade bei 70° C. erwärmt, alsdann wird zum zweiten Male ausgepresst. Die weitere Bearbeitung ist dieselbe wie durch die Pharmakopöe angegeben ist. Bei diesen Versuchen erhielt Verf. folgende Resultate, welche in Procenten angegeben und auf ein Extract mit 25 % Wasser berechnet sind.

| | Methode der Pharmakopöe | | | Methode v. Itallie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ausbeute | Alkaloïdgehalt | Asche | Ausbeute | Alkaloïdgehalt | Asche |
| Extr. aconiti . . | 2,3 | 1,31 | 11,8 | 3,0 | 1,1 | 10,76 |
| „ belladonn. . | 2,5 | 1,01 | 16,2 | 3,1 | 1,04 | 14,04 |
| „ hyoscyam. . | 1,41 | 0,162 | 17,4 | 2,25 | 0,204 | 16,2 |

1) Apoth. Ztg. 1895, 317; Nederl. Tijdschr. voor Pharm. u. s. w. 1895, 129.

Die Zahlen für Alkaloïd- und Aschegehalt sind Mittelwerthe von mehreren Bestimmungen. Betrachtet man diese Zahlen, dann zeigt sich deutlich der Vortheil der geänderten Methode insbesondere für Hyoscyamus und Belladonna, sowohl was Alkaloïdgehalt als Ausbeute anbetrifft. Bei Extr. aconiti ist bei einer grösseren Ausbeute eine geringe Abnahme des Alkaloïdgehaltes zu constatiren. Noch deutlicher tritt der Vortheil hervor, wenn man die Alkaloïdmenge berechnet, welche aus 100 g Kraut in das Extract übergegangen ist.

| | Pharmakopöe | Geänderte Methode |
|---|---|---|
| Extr. aconiti . . . | 0,03013 g | 0,033 g |
| „ belladonn. . . | 0,02525 „ | 0,03224 „ |
| „ hyoscyam. . . | 0,002284 „ | 0,00459 „ |

Weiter weist v. Itallie noch auf die Nothwendigkeit hin, dass in der Pharmakopöe ein bestimmter Alkaloïdgehalt für die narkotischen Extracte gefordert werden soll. Auch hinsichtlich der Consistenz der dicken Extracte will Verf. bestimmtere Angaben in die Pharmakopöen aufgenommen wissen. Das einzige gute Merkmal bei der Beurtheilung der Consistenz ist aber die Bestimmung des Wassergehaltes, welchen Verf. zu 20—25 % zu normiren vorschlägt.

Ueber *dialysirte Fluidextracte aus frischen Kräutern* berichtete Golaz[1]). Derselbe bezweckte, die wirksamen Pflanzenstoffe in ihrer natürlichen Beschaffenheit, ohne irgend welche Veränderung (hervorgerufen durch Trocknen u. s. w.), zu erhalten und füllte die zu einem Brei verwandelten frischen Substanzen in den inneren Theil eines Dialysators, dessen umgebender Theil mit 90 %igem Alkohol gefüllt war. Die Pflanzen wurden vor dem Zerstampfen von allen verwelkten oder zerstörten Theilen befreit. Durch Dialyse erhält man so ein Extract, welches etwa 34—45 % Alkohol und kein fremdes Wasser enthält, sondern nur das, was die Pflanzen in ihrem Innern geborgen hatten. Nach diesem sehr einfachen Verfahren glaubt Verf. Fluidextracte zu erhalten, welche die wirksamen Bestandtheile nicht nur in der Form, sondern auch in der Verdünnung enthalten, wie dieselben im Pflanzenreiche vorkommen; und ausser diesen in erster Linie wirksamen Stoffen enthalten diese Extracte stets noch alle anderen, die Wirksamkeit doch mindestens unterstützenden Bestandtheile der frischen Pflanze. Bei Anwendung von trocknen Pflanzentheilen erhält man nach Golaz die wirksamen Prinzipien stets in mehr oder weniger veränderter Form, manche der leicht flüchtigen oder leicht zersetzlichen Stoffe gehen überhaupt nicht in das Extract über. — Für

1) Annal. de Pharm. 1895, 366.

die auf solche Weise etwa zu bereitenden narkotischen Extracte empfiehlt Verf., für jeden Jahrgang den Durchschnittsalkaloïdgehalt des dialysirten Fluidextractes, von welchem je 1 g einem Gramm der frischen Pflanze entsprechen soll, zu bestimmen. Derartige Bestimmungen, durch welche die Verschiedenheit der Producte, je nach der Zeit des Einsammelns und dem Standorte der Pflanzen documentirt wird, welche andererseits aber auch zeigen, wie nothwendig die Bestimmung der wirksamen Bestandtheile in galenischen Präparaten ist, hat Golaz an Extract. fluid. dialysat. fol. Belladonnae 1 : 1 vorgenommen. Er fand nach mehreren Analysen aus den Arbeiten mit Kraut von verschiedener Herkunft: 1. Spec. Gew. 0,9595, Alkohol 33 %, Extractrückstand 3,3 %, Atropin 0,104 %. 2. Spec. Gew. 0,9684, Alkohol 32,8 %, Extractrückstand 3,6 %, Atropin 0,1156 %. Man sieht aus diesen Beispielen, dass der Alkaloïdgehalt in gleichem Maasse mit dem Extractrückstand steigt oder fällt, sodass schon die Dichte des Fluidextractes einen Schluss auf dessen Wirksamkeit zulässt.

J. Latsche[1]) bestätigt, dass es *vermittels des Percolators gelingt, gehaltreichere und bessere Extracte und Tincturen zu gewinnen,* als durch die althergebrachte Macerations- oder Digestionsmethode. Extrat. fluid. Hydrast. Canadensis, durch Maceration mit Spiritus dilutus (3 + 7) dargestellt, zeigte 0,96 spec. Gew. und 14,2 % Trockenrückstand bei 100°, dasselbe aus derselben Wurzel durch Percolation erhalten, hatte ein spec. Gew. von 0,97 und 17,5 % Trockenrückstand, der Gehalt an gelösten Bestandtheilen war also nach Anwendung des Percolators um 3,3 % höher, was sich auch durch ein höheres specifisches Gewicht bemerkbar machte. — Bei Extract. fluid. Cascar. Sagrad. gestalteten sich die Verhältnisse folgendermaassen. Mit demselben Spiritus extrahirt, erhielt Latsche durch Percolation ein Extract von 1,12 spec. Gew. und 33,4 % Trockenrückstand, durch 5tägige Maceration ein Extract von 1,09 spec. Gew. und 21,2 % Trockenrückstand. Letzterer stieg auf 24,6 %, nachdem die Pressrückstände nochmals mit Wasser behandelt worden waren. Durch Digestion von Cascar. Sagrad. mit Spiritus wurde ein Extract von 1,085 spec. Gew. und 23 % Trockenrückstand erhalten. Dieser Versuch beweist noch deutlicher, dass der Percolationsmethode der Vorzug gegeben werden muss. Hier beträgt der procentische Unterschied schon 11,2 %. — Extract. Chinae frigid. par., welches mittels des Percolators hergestellt wurde, erforderte auf 1 Kilo Chinarinde zur Erschöpfung 10 Kilo Wasser. Die Gesammtausbeute betrug 18 %. Nach dem Macerationsverfahren wurden aus 1 Kilo Chinarinde mit 20 Kilo Wasser nur 12 % Ausbeute erhalten. Hier bietet das Percolationsverfahren nicht nur den Vortheil der Einfachheit, sondern es erlaubt auch, mit weniger grossen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, was bei dem späteren Eindampfen schwer ins Gewicht fällt, da die Extracte nachweis-

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895. 483.

lich um so besser ausfallen, je weniger lange dieselben erhitzt werden mussten. — Extract. fluid. Helianth. annui, durch Percolation mit 38 %igem Spiritus dargestellt, zeigte ein specifisches Gewicht von 1,05 und 23 % Trockenrückstand. Dasselbe, durch Maceration erhalten, hatte nur 20,8 % Trockensubstanz und ein specifisches Gewicht von 1,04. — In der Litteratur existiren Angaben, die bei der Herstellung der Fluidextracte nach der Extraction mit Alkohol noch ein nachheriges Percoliren oder Digeriren des Rückstandes mit kaltem oder warmem Wasser anraten, wobei die wässrigen Auszüge abzudampfen und in den fertigen Fluidextracten zu lösen sind. Allein der Versuch mit Extr. fluid. Hydrast. Canad. zeigte, dass nach Zusatz dieses wässrigen Extracts zum Fluidextract der Gehalt an Trockenrückstand in ihm nicht zunimmt und dass sich das wässrige Extract grösstentheils auf dem Boden der Gefässe abscheidet. Ausserdem ist ein nachheriges Extrahiren mit Wasser deshalb unrationell, weil grössere Mengen dieses wässrigen Auszuges abgedampft werden und dadurch die wirksamen Bestandtheile eine Zersetzung erleiden.

R. A. Cripps[1]) beschreibt zwei Arten der in England mit Vorliebe ausgeübten *Repercolation* folgendermaassen: Typus I. Als Beispiel: Cascara sagrada, 4 Pfund (engl.) des Pulvers werden in vier gleiche Theile getheilt; einen Theil davon, mit 10 Fluidunzen des verdünnten Spiritus (1 Vol. Spiritus, 3 Vol. Wasser) befeuchtet, lässt man 6 Stunden in wohlverschlossenem Gefäss stehen, füllt ihn dann in einen schwach konischen Percolator und giesst so viel von dem Spiritusgemenge darüber, dass er das Vegetabil etwas überragt. Sobald Extractbrühe abzutropfen beginnt, wird der Ablaufhahn geschlossen, 24 Stunden macerirt und dann unter automatischem Ersatz des Menstruums percolirt. Das Percolat wird von 10 zu 10 Fluidunzen aufgefangen und mit der ersten Portion eine neue Partie Cascara angefeuchtet. Der Vorgang wiederholt sich wie zuerst, nur werden dieses Mal die ersten 10 Fluidunzen des Percolats bei Seite gestellt und die zweiten 10 zum Befeuchten der dritten Partie Cascara verwendet. Der Vorgang gleicht wieder dem erstbeschriebenen, nur werden jetzt die ersten 10 Fluidunzen bei Seite gestellt und die vierte Partie Cascara mit 10 Fluidunzen des zweiten Percolats der dritten Partie angefeuchtet u. s. w. Cripps bemerkt ausdrücklich, dass das so erzielte Fluidextract keineswegs statt des sonst üblichen verwendet werden kann. Es unterscheidet sich von ihm wesentlich in Farbe u. s. w. Nach diesem Typus sollen vortheilhaft dargestellt werden die Fluidextracte von: Cimicifuga, Coca, Hamamelis, Hydrastis, Jaborandi, Secale cornutum, Sem. Strychni, Taraxacum, Viburnum prunifolium. — Typus II. gleicht I. mit der Ausnahme, dass kein Percolat von der zweiten und dritten Operation reservirt wird, sondern dass das ganze Menstruum durch die ganze

1) Pharm. Journ. Transact. 1895. 1169.

Series percolirt wird, und zwar so lange, bis die Droge völlig erschöpft ist. Das Percolat soll aber wieder fractionsweise abgezogen und mit der schwächsten beginnend abgedampft werden. Empfohlen wird die Methode für Belladonna, China, Filix mas, Gelsemium, Glycyrrhiza, Physostigma, Quassia, Cubeba. Bezüglich Glycyrrhiza und Quassia macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass das kalt bereitete Percolat vor dem Abdampfen durch Aufkochen von dem Eiweissgehalt befreit werden muss und dass sich bei warmem Wetter die Anwendung von Chloroformwasser, zwecks Verhütung von Schimmelbildung empfiehlt. Bei Senna sieht er von Percolation ab und empfiehlt ihre Extraction in gewöhnlicher Art mit Hilfe der Presse.

Zur *Wiedergewinnung von Alkohol aus Tincturen oder Extractresten* empfiehlt Bird[1]), die Rückstände direct, also weder mit Wasserdampf noch mit Wasser, mässig zu erhitzen, und dabei entweichende Alkoholdämpfe an einer kalten Fläche zu condensiren. Der hierzu vom Verf. construirte Apparat besteht aus einem sehr flachen und breiten Wasserbad, welches einen Thermometer trägt. Ueberdeckt ist es mit einem cylindrischen Gefässe mit konischem Boden zur Aufnahme kalten Wassers. An dem der Abdampfschale zunächst liegenden unteren Umfang des Bodens befindet sich eine Rinne, in welcher sich der beim Erhitzen des Wasserbades aus den Pressrückständen entweichende und an der kalten Metallfläche condensirte Alkohol ansammelt, um durch ein Abflussrohr abgefüllt zu werden.

Die *Standardisation der Belladonnapräparate* bespricht R. A. Cripps[2]). Im Allgemeinen sind bei der Darstellung von Belladonnapräparaten folgende Gesichtspuncte zu berücksichtigen: Die Anwendung von zu grosser Wärme ändert einige Drogenbestandtheile so, dass sich das Extract nicht mehr zu einer klaren Tinctur löst. Die so hergestellte Tinctur ist auch dunkler und mehr zu Bodensätzen geneigt, als eine direct aus der rohen Droge dargestellte. Infolge verlängerter Hitzanwendung dürfte das Extract die activen Principe auch nicht im ursprünglichen natürlichen Zustande enthalten. Auch die Consistenz der alkohol. Extracte ist keine dauernde. Lässt man einen mit alkohol. Extract gefüllten Topf nur einen einzigen Tag in feuchter Atmosphäre, so bildet sich an seiner Oberfläche eine halbflüssige Schicht. Für die Bereitung der Belladonnapräparate ist zunächst die Herstellung eines Extractum Belladonnae liquid. von Wichtigkeit. Man theilt zunächst 1280 g Belladonnawurzelpulver in 4 gleiche Theile, befeuchtet den ersten mit 240 cc einer Mischung von 7 Fluidtheilen rectificirten Weingeistes mit 1 Fluidtheil destillirten Wassers, lässt dann in einem bedeckten Gefäss 6 Stunden stehen und presst dann fest und gleichmässig in einen Percolator. Hierauf übergiesst man die Oberfläche des Pulvers mit 160 cc

1) Pharm. Journ. Transact. 1895. 1810.
2) The pharmaceutical Journal and Transactions 1895. No. 1290, 793—797.

derselben Mischung von Weingeist und Wasser, und sobald die Flüssigkeit beginnt abzutropfen, schliesst man die untere Oeffnung des Percolators und lässt 24 Stunden lang stehen. Nach langsam durchgeführter Percolation, zu der man noch mehr Flüssigkeit verwendet hat, befeuchtet man mit den ersten abgelaufenen 240 cc den zweiten Theil des Belladonnapulvers. Nun sammelt man das Percolat in Fractionen von je 160 cc und gebraucht dieselben, nachdem auch die zweite Portion des Pulvers in einem Percolator gepackt wurde, nach und nach zur Extraction desselben. Die ersten 240 cc des zweiten Pulvers benutzt man dann zur Befeuchtung des dritten Theils der Belladonnawurzel und fährt dann in der angegebenen Weise fort, bis sämmtliche Wurzel percolirt ist. Die ersten 500 cc des Percolates aus dem vierten Percolator werden reservirt und darauf die in den Percolationsrückständen enthaltene spirituöse Flüssigkeit durch Verdrängen mit Wasser oder durch Auspressen erhalten. Dieses schwächere Percolat kann zur Darstellung eines neueren Extractes verwendet, oder zur Extractdicke eingedampft, um hierauf in Spiritus gelöst, dem Extracte zugefügt zu werden. — Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in dem reservirten Percolat giebt man 10 cc in einen Scheidetrichter, fügt ein gleiches Volum Chloroform nebst 50 cc destillirten Wassers und einen Ueberschuss von Ammoniak zu, schüttelt um, stellt bei Seite, zieht das Chloroform ab und behandelt den Rückstand mit anderen 10 cc und wiederholt das Verfahren so dreimal. Man behandelt nun die drei Chloroformauszüge mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure, mischt mit der zweifachen Menge warmen destillirten Wassers, zieht das Chloroform ab und schüttelt mit einer zweiten gleichen Menge angesäuerten Wassers. Hierauf wäscht man die sauren Flüssigkeiten mit etwas Chloroform, schüttelt kräftig mit 10 cc Chloroform und überschüssigem Ammoniak, zieht das Chloroform ab und wiederholt das Verfahren zweimal mit der Hälfte Chloroform, wäscht mit etwas dest. Wasser nach, bringt das Ganze in eine tarirte Abdampfschale und verdampft zur Trockne, löst alsdann den alkaloïdischen Rückstand in 10 cc $^1/_{20}$-Normalsalzsäure und giebt bis zur Neutralisation $^1/_{100}$-Normalnatronlauge zu unter Benutzung von Methylorange oder Jodeosin als Indicator. 1 cc $^1/_{100}$-Normalnatronlauge entspricht 0,00289 Atropin. Man giebt nun zu dem Rest des reservirten Percolates soviel von dem ursprünglichen Menstruum, dass die Flüssigkeit in 100 Fluidtheilen 0,75 Theile Alkaloïd enthält. Dieses Fluidextract dient nun zur Darstellung der anderen Belladonnapräparate: Extractum Belladonnae alcoholicum. 50 cc Extr. Bellad. liquid. werden in einer tarirten Schale auf dem Wasserbade eingedampft bis zur Consistenz eines festen Extractes und gewogen. Die Differenz zwischen dem gefundenen Gewicht und 12,5 g zeigt an, wie viel Milchzucker für je 50 cc Fluidextract zugesetzt werden müssen. Dann dampft man den Spiritus von 1000 cc Fluidextract ab, fügt die ermittelte Menge Milchzucker zu und dampft auf dem Wasser-

bade zu einem trocknen Extracte ein vom Gewichte 250 g. Dieses Extract enthält 3 Gewichtsprocente Belladonnaalkaloïde. Emplastrum Belladonnae. 100 cc Belladonnafluidextract werden auf 25 g verdampft und mit einer geschmolzenen Mischung aus je 62,5 Harzpflaster und Seifenpflaster gemischt. Es enthält 0,5 % Belladonnaalkaloïde. Glycerinum Belladonnae. 100 cc Belladonnafluidextract werden bis zur Consistenz eines weichen Extractes eingedampft und mit Glycerin auf 150 cc verdünnt. Es enthält 0,5 % Belladonnaalkaloïde. Linimentum Belladonnae. 25 g Kampher werden in 250 cc Spiritus gelöst und mit 250 cc Belladonnafluidextract, sowie 62,5 cc Wasser gemischt, dann so viel Spiritus zugesetzt, dass das Ganze 750 cc ausmacht. Nach 24stündigem Absetzenlassen bei kühler Temperatur wird filtrirt. Es enthält 0,25 % Belladonnaalkaloïde. Pulvis Extracti Belladonnae comp. 100 cc Belladonnafluidextract werden zur Consistenz eines weichen Extractes abgedampft und 50 Milchzucker gut damit verrieben. Der entstandene Teig wird bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, zu feinem Pulver zerrieben und mit Milchzucker auf 75 g ergänzt. Es enthält 1 % Belladonnaalkaloïde. Tinct. Belladonnae. 30 cc Belladonnafluidextract werden mit 870 cc Spiritus gemischt und nach 24stündigem Absetzenlassen an einem kalten Ort filtrirt. Sie enthält 0,025 % Belladonnaalkaloïde. Ungt. Belladonnae. 20 cc Belladonnafluidextract werden auf 5 g Gewicht eingedampft und mit 45 benzoïnirtem Schweinefett gemischt. Die Salbe enthält annähernd 0,3 % Belladonnaalkaloïde.

*Extractum Cascarae sagradae.* Bourquelot[1]) giebt folgende *Identitätsreaction* an. Man löst 0,5 g Extract in Wasser, schüttelt die trübe Lösung mit 20 cc Aether, lässt absitzen, giebt 5 cc der ätherischen Lösung in einen Reagenscylinder und fügt 2 cc destillirtes Wasser und dann 2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu. Die wässerige Schicht muss sich dann kirschroth (Emodinreaction) färben.

*Geschmackloses aromatisches Extractum fluid. Cascarae Sagradae* stellt L. F. Stevens[2]) wie folgt dar. Er verwendet dazu 500 Cortex Cascarae Sagr. pulv., 50 Magnesia usta, 120 Succus Liquiritiae, 2 Saccharin, 550 cc Wasser, 400 cc Alkohol, 120 cc Glycerin und 6 Tropfen Fenchelöl. Die Rinde wird mit der Magnesia innig vermischt, mit Wasser durchtränkt und mit diesem einige Stunden lang stehen lassen. Darauf wird die Mischung in einen Percolator gepackt und 48 Stunden lang percolirt. Dann wird der Alkohol zugefügt, die Masse mit diesem 12 Stunden lang macerirt und dann die Percolation mit Hülfe der nöthigen Menge verdünnten Weingeistes fortgesetzt, bis die Droge erschöpft ist. Man erhält auf solche Weise etwa 900 cc Colatur, welche vorsichtig soweit eingedampft werden, dass nach Zufügung von

1) Journ. de Pharm. et de Chem. 1895. Ser. 6. I. 361.
2) Western Drugg. 1895. 281.

120 cc Glycerin im Ganzen nur 380 cc bleiben. Hierzu fügt man das Süssholzextract, das Fenchelöl und Saccharin zu und erhält auf solche Weise 500 cc eines verhältnissmässig angenehm schmeckenden Fluidextractes.

*Extractum Chinae liquidum de Vrij und China liquida de Vrij* sind nach der Ansicht von H. van Gelder[1]) die besten Chinaextractpräparate und denen des Deutschen Arzneibuchs bei Weitem vorzuziehen. Das Extractum Chinae aquosum, Ph. G. III, ist bekanntlich an Chinaalkaloïden verhältnissmässig arm, da nur der dritte Theil der vorhandenen Chinaalkaloïde in den wässerigen Auszug übergeht; das Extractum Chinae spirituosum enthält neben Chinasäure und Chinagerbsäure den grösseren Theil der in der Chinarinde enthaltenen Alkaloïde. Eine Bestimmung des Alkaloïdgehalts, obwohl derselbe mindestens 20 % beträgt, schreibt das Arzneibuch ebenso wie beim wässerigen Extract nicht vor. Da nun die Medicin der neueren Zeit mit vollem Recht die Arzneimittel mit constanter Zusammensetzung bevorzugt, so wäre eigentlich über das Chinaextract das Urtheil gesprochen, wenn die Chinaalkaloïde die allein wirksamen Bestandtheile wären. Da dies aber nicht der Fall ist, sondern die Chinatannate, wenn sie unverändert in das Extract aufgenommen werden, von hoher therapeutischer Bedeutung sind, so schlägt van Gelder vor, ein Chinafluidextract nach einer verbesserten de Vrij'schen Vorschrift herzustellen, welches sämmtliche therapeutische wirksame Bestandtheile der Chinarinde mit normirtem Gehalt enthält. Zur praktischen Lösung dieser Frage, an welcher Verweij mit gearbeitet hat, mussten folgende Bedingungen erfüllt werden: 1. Verwendung einer geeigneten auf Alkaloïdgehalt vorher geprüften Rinde; 2. Auffindung geeigneter Lösungsmittel für die Alkaloïde beziehentlich Chinatannate und 3. genaue Beobachtung, dass die in Lösung gegangenen wirksamen Bestandtheile bei der Concentration bis zum Extract keine Zersetzung erleiden. Besonders der letztere Punct ist von ausserordentlicher Wichtigkeit, weil die Chinatannate sehr leicht in das therapeutisch unwirksame Chinaroth übergehen, wenn die Extractlösungen nicht bei sehr niedriger Temperatur im Vacuumapparat abgedampft werden. Man bereitet Extractum Chinae liquidum nach de Vrij wie folgt: 25 Th. 6 % Alkaloïde enthaltende gepulverte Chinarinde werden 12 Stunden lang mit 3 Th. verdünnter Salzsäure (12,5 %ig.) und 122 Th. Wasser macerirt; dann werden 5 Th. Glycerin zugegeben, das Ganze wird in einen Percolator gepackt und mit Wasser percolirt, bis das Ablaufende durch Natronlauge nicht mehr getrübt wird. Die Auszüge werden im Vacuum auf 25 Th. eingedampft. Dieses von Verweij dargestellte Extract enthält 5 % Alkaloïde und 7 % Chinatannate. — Zur Bereitung von China liquida de Vrij verwendet Verweij eine Succirubrarinde von ca. 15 % Chinatannatgehalt. Es sind erforderlich 10 Th.

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895. 112.

gepulverte Chinarinde, 25 %ig. Salzsäure so viel als nöthig, um die Alkaloïde zu binden (auf 310 Th. Alkaloïde, 146 Th. 25 %ig. Salzsäure), 40 Th. Wasser, 1 Th. Glycerin, 1 Th. Weingeist (0,834 spec. Gew.). Das Chinarindenpulver wird mit dem Wasser angerührt, das Glycerin, sowie die Hälfte der Salzsäure zugesetzt, das Gemenge 24 Stunden lang macerirt und hierauf in einen Percolator gebracht, dann mit 40 Th. Wasser und 1/5 der ganzen Salzsäuremenge, hierauf mit Wasser so lange percolirt, bis das Ablaufende durch Natronlauge nicht mehr getrübt wird. Die Auszüge werden im Vacuum so weit eingedampft, dass der Rückstand nach Zufügung des Restes der Salzsäure und des Spiritus 10 Th. beträgt. Dieses Präparat enthält 5 % Alkaloïde und 12 % Chinatannate und ist als das zur Zeit vollkommenste Chinaextract anzusprechen. Die Werthbestimmung gründet sich auf die Alkaloïdbestimmung nach der Methode van Ledden-Hulsebosch und auf Feststellung des Gehalts an Chinatannaten. Zu letzterem Zwecke versetzt Verweij das Extractum Chinae liquidum mit einer 10 %ig., die China liquida mit einer 20 %ig. Natriumacetatlösung, worauf sich die Chinatannate ausscheiden. Nach dieser Methode fand de Vrij: 10 g Extract, vermischt mit einer 10 %ig. Natriumacetatlösung, lieferten direct 0,843 Chinatannate; das Filtrat setzte nach 18 Stunden noch 0,177 Chinatannate ab und wurden so im Ganzen 1,02 g = 10,2 % Chinatannate erhalten. Die von de Vrij angestellten Versuche, ob ein künstliches Trocknen den Gehalt an Chinatannaten beeinflusst (es ist oft schwer, eine Rinde mit genügend Chinatannatgehalt im Handel zu bekommen), sind zur Zeit noch im Gange; sicher ist bis jetzt, dass der Alkaloïdgehalt durch die verschiedenen Trocknungssysteme nicht verändert wird.

Auch van Ledden-Hulsebosch [1]) ist der Ansicht, dass die jetzt gebräuchlichen *Chinaextracte* den Anforderungen, welche man in wissenschaftlicher Hinsicht an diese Präparate stellen kann, meist nicht entsprechen, weil bei ihrer Darstellung ein wirksames Prinzip, die Chinagerbsäure, grösstentheils verloren geht; nach Schmiedeberg, Stokvis u. A. ist es gerade die Form der gebundenen Gerbsäure, welche in dem alkalisch reagirenden Darm nach Spaltung in ihre Componenten ihre Wirksamkeit entfalten soll. Dagegen entsprachen die de Vrij'schen Präparate, namentlich die China liquida, vollkommen den therapeutisch zu stellenden Anforderungen. Ein anderes bemerkenswerthes Präparat ist: *China liquida hydrobromata,* welches de Vrij anstatt mit Normalsalzsäure mit Normal-Bromwasserstoffsäure bereiten lässt, um damit zugleich eine Bromwirkung zu verbinden. Die obige China liquida giebt mit Bromiden eine trübe Mischung, während das letztere Präparat mit Wasser in jedem Verhältnisse klar mischbar ist. China hydrobromata enthält 5 % Chinaalka-

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 286. Apoth. Ztg. 1895. 714. Pharm. Ztg. 1895. 663.

loïde, 12 % Cinchonatannate, 4 % gebundenes Brom. — Die quantitativen Bestimmungsmethoden des Gehaltes der Chinarinder der niederländischen wie der deutschen Pharmakopoe hält va Ledden-Hulsebosch für unzulänglich. Das Waschen und Presse zwischen Papier, welches das deutsche Arzneibuch vorschreibt hat einen Verlust an Alkaloïd zur Folge, auch werden die Alka loïde nicht in reinem Zustande, also krystallisirt, gewogen. Van Ledden-Hulsebosch führt die Prüfung in dem von ihm construirten Perforator aus. 3 g fein pulverisirte Chinarinde werden mit 1,5 cc 10 %iger Ammoniakflüssigkeit und 28,5 cc Aether wiederholt kräftig geschüttelt und nach einem Tage 10 cc (bei ärmeren Rinden doppelt so viel) der klaren Flüssigkeit in ein kleines Becherglas abgehoben, worin man 1 cc Normalsalzsäure und 10 cc Wasser gegeben hat. Man entfernt den Aether durch Erhitzen auf dem Wasserbade, filtrirt die zuvor abgekühlte, sauer reagirende (!) Flüssigkeit durch einen kleinen entfetteten Wattepfropfen in die Trichterröhre des Extractionsapparates, wäscht das Becherglas und den Trichter dreimal mit je 3 cc kaltem Wasser nach und extrahirt die vereinigten Flüssigkeiten eine Stunde lang mit Aether. Nachdem ein reines tarirtes Kölbchen angelegt worden ist, giesst man 2 cc Normalnatronlauge mit 3 cc Wasser verdünnt in den Apparat, extrahirt die milchig gewordene Flüssigkeit nochmals stundenlang mit Aether, verdampft diesen, trocknet die Alkaloïde und wägt. Man erhält die Alkaloïde rein und krystallisirt. — Weiterhin bespricht Verf. die Darstellungsweise der officinellen *Chinaextracte* in Holland und Deutschland und hebt mit Bedauern hervor, dass in keiner der beiden Pharmakopöen für diese wichtigen Präparate die Prüfung auf den Gehalt an wirksamen Stoffen genügende Berücksichtigung findet. Die vorgeschriebenen Prüfungen sind ungenügend und geben keine reinen Alkaloïde. Verfasser verfährt zur Gehaltsbestimmung auf folgende Weise: 1 g Extract wird in einem kleinen Becherglase mit 5 cc Wasser und 5 Tropfen Normalsalzsäure verdünnt und dann in den Extractionsapparat gegeben. Das Becherglas ist jedesmal mit je 5 cc Wasser nachzuspülen. Man extrahirt eine Stunde lang mit Aether und befreit so die Extractlösung von allen im Aether löslichen Stoffen. Dann legt man ein kleines tarirtes Kölbchen vor, giebt 2 cc Normalnatronlauge mit 3 cc Wasser verdünnt in den Apparat; extrahirt noch 2 Stunden lang, destillirt den Aether ab, trocknet bei 100° und wägt. Das Nettogewicht der Alkaloïde giebt mit 100 multiplicirt den Procentgehalt des Extractes an. — Die *Bestimmung der Chinatannate* in den Extracten führt de Vrij wie folgt aus: 10 g Extract werden in einem tarirten Schälchen von Glas mit senkrechten Wänden mit 10 cc einer 20 %igen Natriumacetatlösung gemischt. Die trübe Mischung wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis die niedergeschlagenen Chinatannate zusammengeflossen sind und an der Glaswand festhalten. Die Lauge wird abgegossen, die Tannate werden mit sehr wenig Wasser einmal abgewaschen und die letzten Spuren von Feuchtigkeit mit Fliess-

papier entfernt. Dann trocknet man bei 100° und wiegt das `las mit dem Inhalte. Das Gewicht der Chinatannate soll mindestens einem Gehalte von 12 % entsprechen. — Zur Bestimmung es Gehalts an Brom bezw. Bromwasserstoffsäure in China hydro-romata hat van Ledden-Hulsebosch eine colorimetrische Methode ısgearbeitet.



Für *Extractum Colchici* giebt Bourquelot [1]) folgende *Identitätsreaction* an. Man löst in der Wärme 0,5 g Extract in 5 cc Wasser, fügt 10 cc 90 %ig. Alkohol hinzu, lässt absitzen und filtrirt. 5 cc davon schüttelt man im Scheidetrichter mit einer Mischung von 10 cc Chloroform und 5 cc Aether, verdampft die ätherische Lösung im Wasserbade zur Trockne und verfährt wie unten bei Tinctura Colchici (s. diese).

Für *Extractum Cubebarum* giebt Bourquelot [2]) folgende *Identitätsreaction* an. Man übergiesst eine Spur davon in einem Porzellanschälchen mit wenig concentrirter Schwefelsäure, wodurch in Folge von deren Einwirkung auf das Cubebin eine purpurrothe Färbung entsteht.

*Extractum Cubebarum fluidum.* P. Hycers [3]) bestimmte aus mehreren Handelssorten den festen Rückstand, Oel und Fett. Die Rückstände enthielten kein Glycerin. Zur Bestimmung des Fettes wurde eine abgewogene Menge des Extractes mit dem fünffachen Gewicht angesäuerten Wassers versetzt und mehrere Male mit Petroläther, zuletzt mit Aether ausgeschüttelt.

| Probe | Rückstand | Farbe des Rückstandes | Oel und Fett | Harz |
|---|---|---|---|---|
| I | 15,30 | Braungrün | 11,92 | 4,22 |
| II | 14,30 | Grün | 7,86 | 3,98 |
| III | 13,85 | Dunkelbraun | 7,60 | 4,06 |
| IV | 11,97 | „ | 8,90 | 4,08 |
| Selbst bereitetes | 20,85 | „ | 13,70 | 4,40 |

Aus der Droge waren ausziehbar mit:
Aether . . . 22,45 %
Aceton . . . 18,48 „
Alkohol . . . 14,48 „
Petroläther . 13,47 „

*Extractum Ferri pomatum* stellt E. Adam [4]) folgendermaassen dar: Reife, saure Aepfel werden mit einer Vorrichtung, wie man sie in Zuckerfabriken verwendet, zu Schnitzeln geschnitten und in einem Percolator erschöpft. Der Percolator ist zum Kippen und auf Druck eingerichtet, da hierzu der volle Druck der Wasserleitung (4 Atm.) benutzt wird. Der abgezogene Saft ist weinklar

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895. Ser. 6. I. 361. 2) Ebenda.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1895. 519.
4) Rundschau durch Pharm. Centralh. 1895. 441.

und wird in gut verzinntem Kessel mit frisch gefälltem und gewaschenem Eisencarbonat gesättigt. Der filtrirte Saft wird im Vacuum eingedampft. Ein so hergestelltes Extract scheidet keine Krystalle von bernsteinsaurem Eisen ab, da eine Spaltung der Aepfelsäure nicht eintritt. Die Percolation mit Druck leistet auch vorzügliche Dienste bei Extractum Secalis, Gentianae, Liquiritiae etc., da ein rasches Arbeiten ermöglicht wird, was besonders in der wärmeren Jahreszeit bei grösseren Mengen von Werth ist. Auch lässt sich theilweise Reperoolation anwenden.

*Extractum fluidum Grindeliae robustae sine resina* wird von M. Jürgens[1]) wie folgt dargestellt: 100 g Herba Grindeliae robustae pulv. gross. werden mit heissem Wasser durchfeuchtet, fest in einen Glaspercolator eingetragen und noch so viel heisses Wasser nachgegossen, dass sich das Pulver damit sättigt und eine Flüssigkeitsschicht darüber stehen bleibt. Wenn die Flüssigkeit abzutropfen beginnt, wird die untere Oeffnung des Percolators geschlossen, derselbe auch von oben bedeckt und sein Inhalt 12 Stunden macerirt. Dann wird unter allmählichem Nachgiessen von heissem Wasser die Percolation in Gang gesetzt, bis die Droge vollständig erschöpft ist. Die ersten 60 g Percolat werden für sich aufgefangen, die folgenden werden in einer Porcellanschale bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zur weichen Extractconsistenz verdampft, dann in den obigen 60 g Flüssigkeit gelöst und 25 g Alkohol von 90 % und schliesslich noch so viel destillirtes Wasser zugesetzt, dass die Gesammtmenge des Products 100 g beträgt. Man lässt stehen und filtrirt nachher. — *Extractum fluidum Grindeliae robustae cum resina.* 100 g Herba cum floribus Grindeliae robustae pulv. werden in bekannter Weise mit 700—750 cc eines Gemisches von 3 Th. 90 %igem Alkohol und 1 Th. Wasser percolirt. Ausbeute an Fluidextract 100 g.

Zur *Bestimmung des Hydrastins und Berberins in Extractum fluidum Hydrastis canadensis* hat O. Linde[2]) auf Grund eingehender Versuche zweckmässige und einfache, dabei genaue Ergebnisse liefernde Methoden ausgearbeitet.

1. Hydrastin. 10 g des Fluidextractes werden in einer Porcellanschale im Wasserbade auf 4—5 g eingedampft, mit Hülfe von ein wenig Wasser in einen Mischcylinder (100 g Inhalt) gespült und zu 10 cc ergänzt. Hierzu giebt man 10 cc Petroläther, 50 cc Aether und 5 cc Ammoniakflüssigkeit (10 %), schüttelt einige (mindestens 2) Minuten lang kräftig durch und lässt die Aetherschicht klar werden. Von dieser bringt man 50 cc in einen anderen Mischcylinder (100 cc Inhalt) und schüttelt mit 10 cc 5 %iger Salzsäure einige Minuten durch. Nach Trennung der Schichten wird der Aether mit Hülfe einer Pipette so weit wie möglich abgehoben; man fügt nochmals 30 cc Aether hinzu, schwenkt durch und nimmt auch diesen möglichst ab, um die in

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 314. 2) Pharm. Centralh. 1895, 349.

dem Aether gelösten fettartigen Substanzen zu entfernen. Alsdann ergänzt man den Rest des Aethers im Mischcylinder mit reinem Aether zu genau 50 cc, fügt 5 cc Ammoniakflüssigkeit hinzu, schüttelt einige Minuten kräftig durch und lässt absetzen. Mittels einer Pipette werden nun 40 cc der ätherischen Hydrastinlösung in ein tarirtes Becherglas übergeführt und bei gelinder Wärme verdunstet. Das ausgeschiedene Hydrastin trocknet man im Wasserbade bis zum constanten Gewicht (1/4 Stunde genügt). Die Menge desselben, mit 1,5 multiplicirt, entspricht dem in 10 g des Fluidextractes enthaltenen Hydrastin.

2. Berberin. 10 g Fluidextract werden in einem Kölbchen oder Medicinglase mit 1 g verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) und 5 g verdünnter Salzsäure (12,5 % HCl) gemischt und 12 Stunden bei niederer Temperatur (im Sommer auf Eis) stehen gelassen. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird auf einem in getrocknetem Zustande gewogenen Filter gesammelt, nachdem man dasselbe angefeuchtet hat, mit 50 cc Wasser, welchem man ein wenig Salzsäure zugesetzt hat, gewaschen, bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Von dem so erhaltenen rohen Berberinsulfat entsprechen 100 Theile 90 Theilen reinen Sulfats oder rund 70 Theilen der freien Base.

*Extractum Ipecacuanhae.* Wie auf S. 164 bereits berichtet, wirken die Ipecacuanhapräparate besser und sind auch längere Zeit haltbar, wenn man dieselben so darstellt, dass die beiden Alkaloïde Emetin und Cephaelin in Form löslicher Salze darin enthalten sind. Paul und Cownley schlugen deshalb zur Darstellung von Tinctura und Vinum Ipecac. die Anwendung von essigsaurem Emetin vor. Nach den Untersuchungen der genannten englischen Gelehrten und nach Bird und Cripps ist man jetzt recht gut im Stande, haltbare und sicher wirkende Ipecacuanhapräparate darzustellen. Es soll hier nur die Darstellung eines zuverlässigen Extract. Ipecac., welches weiterhin zur Tinctur und zum Wein Verwendung finden kann, mitgetheilt werden. Bird[1]) hat drei Methoden ausprobirt und, wie dies in England allgemein üblich ist, das Percolationsverfahren dabei in Anwendung gebracht. 1. Die Wurzel wurde durch Maceration mit 8 Theilen 33 %iger Essigsäure extrahirt und das Extract vorsichtig nach und nach eingedampft. — 2. Die Wurzel wurde durch Maceration mit einem Gemisch von 4 Theilen derselben Essigsäure und 8 Theilen 90 %igem Spiritus extrahirt, der Rückstand nochmals mit 8 Theilen 15 %iger Essigsäure 12 Stunden lang macerirt und mit Wasser nachpercolirt. Das wässerige Extract wurde zur Trockne eingedampft, dann das vom Alkohol durch Destillation befreite sirupdicke essigsaure Extract hinzugefügt und wiederum zum Trocknen eingedampft. — 3. Die Wurzel wurde durch Maceration mit 1 Theil Eisessigsäure und 8 Theilen 90 %igem Spiritus extrahirt und mit Spiritus nachpercolirt. Der Rückstand wurde nochmals

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, 158.

12 Stunden lang mit 8 Theilen 15%iger Essigsäure macerirt, mit Wasser nachpercolirt, das so gewonnene Extract zur Trockne eingedampft und mit dem ebenfalls zum Trocknen gebrachten spirituösen Extract gemischt. — Die bei diesen drei Methoden erzielten Gesammtausbeuten und den Gehalt an wirksamen Alkaloïden zeigt folgende Tabelle:

| Methode | Ausbeute an Extract % | Alkaloïdgehalt der angewendeten Wurzel | Alkaloïdgehalt des gewonnenen Extractes | Verlust % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 16,6 | 9,82 | 7,18 | 26,8 |
| 2 | 18,06 | 9,02 | 7,93 | 12,08 |
| 3 | 19,05 | 8,56 | 7,8 | 8,96 |

Man sieht hieraus, dass das Verfahren unter 3 das beste Resultat sowohl in Bezug auf Gesammtausbeute als auch bezüglich des Alkaloïdgehaltes liefert.

*Extractum Myrtilli Winternitz (Myrtillin)*, welches in neuerer Zeit Anwendung zur Heilung von Ekzemen findet, lässt Winternitz[1]) wie folgt darstellen: Die getrockneten Heidelbeeren werden mit Wasser übergossen und zuerst bei langsamem Feuer so lange gekocht, bis aller Farbstoff extrahirt erscheint und die ganze Masse noch dünnflüssig ist. Jetzt wird durch ein engmaschiges Haarsieb unter Nachgiessen von heissem Wasser der krümelige Rückstand der Früchte abgeseiht und der reine Fruchtsaft durch fortgesetztes mehrstündiges Kochen bis zur Sirupconsistenz eingedickt. Noch während des Kochens kann man eine minimale Quantität in heissem Wasser gelöster Salicylsäure (auf 1 Liter Extract 1—2 g) der Masse zusetzen. Wenn es darauf ankommt, einen lange fest haftenden Hautüberzug zu erlangen, so kann man statt der Salicylsäure beliebig Myrrhe zusetzen.

*Extractum secalis cornuti fluidum* stellen L. Bernegau und E. Burkhard[2]) mittels Kochsalzextraction wie folgt dar: 200 Theile grobgepulvertes frisches Mutterkorn werden mit 10 Th. reinem Kochsalz innig gemischt und alsdann mit einer Mischung von 2 Th. Weingeist und 8 Th. Wasser durchfeuchtet. Die feuchte Masse wird fest in den Percolator gedrückt und mit soviel des vorerwähnten Menstruums übergossen, dass die Masse von der Flüssigkeit oben bedeckt wird. Man lässt jetzt 24 Stunden das Menstruum einwirken und regulirt jetzt den Abfluss so, dass in der Minute 15 Tropfen abfliessen. Der erste Auszug beträgt 170 g, der für sich gesammelt wird. Der zweite Auszug wurde so lange fortgesetzt, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt war,

1) Med. Post 1895, No. 11; Pharm. Centralh. 1895, 389; Pharm. Ztg. 1895, 547. 2) Berichte der pharm. Ges. 1895, 89.

ein Beweis, dass die Droge erschöpft war. Der zweite Abzug wurde nunmehr auf 30 g eingedampft und mit dem ersten Auszug gemischt, so dass die gewonnene Extractflüssigkeit im Ganzen 200 g betrug. 1 Th. Extract. secal. cornut. fluidum gleich 1 Th. frisches Mutterkorn. Das Extract hat schöne dunkele Farbe, ist klar und von kräftigem Geruch. Der Kochsalzgehalt soll nach Ansicht der Aerzte bei der Injection vom physiologischen Standpuncte aus nichts zu bedeuten haben.

Zur Darstellung von *Extractum Secali cornuti siccum* giebt Bernegau[1]) folgende Vorschrift: Frisches grobgepulv. Mutterkorn 100, chemisch reines Kochsalz 5 werden innig gemischt, mit 250 destillirtem Wasser übergossen, 24 Stunden lang kalt stehen gelassen, hierauf abgepresst und der Rückstand nochmals mit 250 Wasser, in dem 5 Kochsalz gelöst sind, 24 Stunden lang ausgezogen. Die vereinigten Flüssigkeiten werden unter Zusatz von Filtrirpapierschnitzeln aufgekocht, stehen gelassen und filtrirt. Das Filtrat wird hierauf mit 70 Milchzucker versetzt, nochmals aufgekocht und bis zur Extractconsistenz eingedampft. Auf 2 Th. des letzteren giebt man 1 Th. verdünnten Weingeist, nach zwölfstündigem Stehen wird nun mit destillirtem Wasser verdünnt, die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Eiweisskörpern abfiltrirt und so weit eingedampft, bis sich der Rückstand zerzupfen lässt. Das Fehlende an 100 ergänzt man mit Milchzucker, zerreibt das Ganze fein und bringt dasselbe auf Glasplatten im Kalttrockenschrank über Kalk zur Trockne. Nach völligem Trocknen wird das Ganze fein pulverisirt und in trocknen, gut schliessenden Glasstopfengläsern aufbewahrt. 1 Th. Extractum Secalis cornuti siccum = 1 Th. Secale cornutum.

*Extractum Strychni;* Darstellung nach Lucas[2]). Feingepulverte Brechnüsse 480 g, Glycerin 7,5 g, Essigsäure 60 g, Chloroformwasser q. s. Man mischt die Säure mit ungefähr 1 Liter Chloroformwasser und macerirt damit die Brechnüsse 4 Tage lang; dann schüttet man alles in einen Percolator und erschöpft mit Chloroformwasser, bis das Ablaufende 4,5 Liter beträgt. Man verdampft dann die Flüssigkeiten bei gelinder Wärme bis auf 120 g und fügt das Glycerin hinzu. Das Extract muss 15 % Alkaloïde (Strychnin und Brucin) enthalten. Wünscht man ein trocknes Extract zu bereiten, so lässt man das Glycerin weg.

*Succus Liquiritiae (crudus).* Der Antrag, eine Bestimmung des Glycyrrhizins im rohen Süssholzsaft vorzuschlagen, hat keinen Anklang in der Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches gefunden. Da das rohe Lakritzen nur als Volksheilmittel dient, so ist sogar dessen Streichung im D. A.-B. angeregt und zugleich vorgeschlagen worden, ein aus der Wurzel bereitetes Extract, wie es die Pharm. Germ. I schon führte, wieder in das D. A.-B. aufzunehmen. —

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 171. 2) Pharm. Journ. and Transact. durch Pharm. Centralh. 1895, 474. 3) Apoth. Ztg. 1895, 564.

*Succus Liquiritiae depuratus.* Es wird folgende Werthbestimmung bez. Ermittelung des Wassergehalts vorgeschlagen: 100 Th. des gereinigten Süssholzsaftes sollen beim Trocknen bei 100° nicht mehr als 25 Th. verlieren.

Zum *Härten von Succus Liquiritiae* empfiehlt Süss[1]) ein Verfahren. Er lässt den Succus durch Uebereinanderschichten verschiedener Lagen von Aetzkalk und Succus in von ihm angegebener besonderer Weise sehr stark austrocknen und späterhin auch in Aetzkalkkästen aufbewahren. Auch ein Zusatz einer geringen Menge von weissem Thon zum Succus soll zu einem harten und haltbaren Präparate führen, nur darf ein solcher Zusatz dem Käufer nicht verschwiegen werden.

## Linimenta.

A. Schneider[2]) beobachtete bei einem etwa 1 Jahr alten *Linimente* eine vollständige Zersetzung. Dasselbe bestand neben Ammoniak nur noch aus Fettsäuren und Glycerin. Das Oel war vollkommen in seine Componenten gespalten. Das zersetzte Präparat zeigte unter dem Mikroskop anstatt der sonst beobachteten ziemlich gleichmässig vertheilten Oeltröpfchen deutlich ausgebildete Krystalle von Fettsäuren. Wenn man dasselbe mit Alkohol schüttelte, trat vollständige Lösung ein, ein Zeichen dafür, dass kein Oel mehr vorhanden war, da dieses sich sonst milchig trübe ausgeschieden haben würde. Der Glyceringehalt des zersetzten Linimentes war verhältnissmässig gross, während lege artis bereitetes Liniment zufolge des geringen Gehaltes an Fettsäuren stets nur wenig freies Glycerin erkennen lässt. Schneider ist der Meinung, dass man unter einem Linimente eine Emulsion mit nur theilweiser Verseifung zu verstehen habe. In dem vorliegenden Falle aber hatte eine vollständige Verseifung des Oeles, d. h. eine vollständige Zersetzung desselben stattgefunden.

Pusch[3]) verfährt zur *Herstellung haltbarer Linimente* auf folgende Weise: Man mischt im Verhältniss des D. A.-B., schüttelt kräftig um bis zur gleichmässigen Consistenz, überlässt kurze Zeit der Ruhe, setzt dann ein wenig Wasser hinzu und schüttelt wiederum kräftig durch. Auf diese Weise bereitete Linimente sollen sich sehr lange halten und nicht dick werden. Ein Zusatz von Spiritus, wie er von Manchem gern gemacht wird, soll nicht empfehlenswerth sein, da, wie von anderer Seite bemerkt wurde, derartige Linimente sehr bald klumpige Abscheidungen zeigen.

*Linimentum ammoniatum* und *ammoniato-camphoratum.* Die Vorschläge, für diese beiden Präparate das vom D. A.-B. vorgeschriebene Mohnöl durch Sesamöl oder Rüböl zu ersetzen, haben bei der Commission des Deutschen Apothekervereins[4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches keine Mehrheit gefunden.

1) Pharm. Ztg 1895, No. 84. 2) Pharm. Centralh. 1895.
3) ebenda. 4) Apoth. Ztg 1895, 564.

*Linimentum saponato-camphoratum.* Eine in Vorschlag gebrachte andere Vorschrift mit Stearinseife ist nicht angenommen worden. Die Commission[1]) schliesst sich, wie es scheint, dem gemachten Vorschlage an, der Opodeldok habe neben Spiritus saponato-camphoratus keine Berechtigung, und dieses nur einer Liebhaberei des Publikums dienende Präparat sei aus dem Arzneibuche zu streichen.

*Liniment. ammoniatum* bereitet V. Ciechanski[2]), indem er Ol. Raparum 240 mit Liquor Ammonii caust. 60 mischt und der Mischung Aq. dest. 90 zusetzt. Bei Zusatz von Chloroform 20 : 80 Liniment. hielt sich ersteres gebunden.

Nach vielen Versuchen mit Mischungen aus Sesamöl, Mohnöl und Rüböl, einzeln oder untereinander mit Ammoniak, hat C.[3]) folgende Zusammensetzung am besten gefallen, da sie allen Ansprüchen an weisse Farbe, gleichbleibende Consistenz und Mischbarkeit mit anderen Flüssigkeiten (selbst gleiche Theile Chloroform und Liniment. bleiben gemischt ohne Ausscheidung) genügt: Gereinigtes Rüböl 40, Mohnöl 40, Ammoniak 25.

Ein vorzügliches *Linimentum ammoniatum* erhält man, wie P. Elten[4]) mittheilt, nach Vorschrift des Arzneibuches, wenn man von den vorgeschriebenen Flüssigkeiten, welche einen halben Tag bei mittlerer Temperatur gestanden haben, um eine gleichmässige Temperatur derselben herzustellen, zuerst das Olivenöl mit der Hälfte der vorgeschriebenen Menge Ammoniakflüssigkeit zu einem Liniment mischt, und dann das Mohnöl und den Rest der Ammoniakflüssigkeit hinzufügt. Dieses so erhaltene Liniment ist schneeweiss und mischt sich leicht mit gleichen Theilen Chloroform ohne Ausscheidung, indem man das Chloroform bei gleicher Temperatur in kleinen Mengen zusetzt und kräftig schüttelt.

Linim. ammon. bereitet Schnabel[5]) durch kräftiges Zusammenschütteln von 15 Th. Ol. Rapae flav., 4 Th Liq. Ammon. caust. und Durchschütteln der erhaltenen dicken Masse mit 1 Th. Spirit. saponat. Das Liniment ist dann schneeweiss, ölig fliessend, mit Chloroform gut mischbar und hält sich wochenlang unverändert.

*Linimentum Styracis;* Vorschrift von Maerker[6]). 50 g Styrax liquidus depuratus, 37,5 g Oleum Ricini, 12,5 g Alkohol von 95—96°. Diese Vorschrift soll ein klares, leicht fliessendes und haltbares Präparat geben.

## Liquores.

Die *Haltbarkeit von Liquor aluminii acetici* hängt zum Theil, wie von mehreren Seiten wiederholt betont worden ist, von der Anwendung einer genügend starken Essigsäure ab. Die häufig beobachteten Trübungen des Liquors, von der Ausscheidung des

1) Apoth. Ztg 1895, 564. 2) Pharm. Ztg 1895, 165. 3) ebenda. 4) ebenda 181. 5) ebenda. 6) ebenda 688.

unlöslichen Aluminiumhydroxyds herrührend, lassen sich nach Süss[1]) durch vorsichtiges Zufügen von verdünnter Essigsäure wieder aufheben.

## Mucilago.

Zur *Conservirung von Mucilago Gummi arabici* wird ein Zusatz von Tolubalsam empfohlen. Dieser Zusatz soll den Gummischleim monatelang, auch im Sommer, vor jeder Zersetzung schützen und seinen Eigenschaften durchaus keinen Abbruch thun[2]).

## Pastae.

*Billige Zink- und Bleipasten;* nach Unna[3]). Zinkpaste. 40 Zinkoxyd, 20 Kreide, 20 Bleiwasser, 20 Leinöl. Zuerst werden Zinkweiss und Kreide gemischt, dann Bleiwasser und Leinöl für sich zur Emulsion geschüttelt und dann beide Theile möglichst lange und gut zur Paste verrieben. — Bleipaste. 50 Bleiglätte, 75 Essig, 25 Leinöl. Die Bleiglätte wird mit dem Essig in einem irdenen Topfe 10 Minuten lang gekocht bis das Ganze auf 75 Theile eingekocht ist und einen festen Brei darstellt; demselben wird sodann das Leinöl zugemischt. — Zinkschwefelpaste. Zinkoxyd, Schwefel, Kreide, Leinöl, Kalkwasser je 20 Th. Die pulverförmigen Stoffe werden gut gemischt und dann mit den zur Emulsion geschüttelten Flüssigkeiten zur Paste verrieben. Alle diese Pasten enthalten mehr pulverförmige als flüssige Bestandtheile, um beim Einreiben rasch eine trockene Oberfläche zu geben, auf der Guttaperchapapier besser klebt.

## Pastilli. Tablettae.

Das *Ueberziehen von Pastillen mit Chocolade* bewirkt man nach einer Notiz in der Südd. Apoth. Ztg, indem man $1/2$ kg Cacaomasse im Wasserbade schmilzt, dazu 250 g Zuckerpulver und 5 g Vanillezucker fügt, gut durcharbeitet und nun Pastille für Pastille auf Stricknadeln aufgespiesst, in die Masse taucht. Um dem Ueberzug Zeit zum Erkalten zu lassen, werden die Nadeln vor dem Abnehmen der Pastille kurz auf ein Polster von Kork gesteckt.

Zur *Darstellung von Gelatinepastillen* giebt Robins[4]) eine Vorschrift. Er löst reine Gelatine in soviel irgend eines aromatischen Wassers, dass beim Erkalten eine steife Masse entsteht. Dieser Masse werden in der Wärme die gewünschten Arzneimittel (Kali chloric., Ammon. chlorat. u. s. w.) zugefügt, das Ganze ausgegossen und aus den erkalteten Tafeln Pastillen geformt.

---

1) Pharm. Ztg 1895, 726. 2) durch Pharm. Ztg 1895, 436. 3) Monatsh. f. pract. Dermat. 1894, 681. 4) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1323.

E. Baumann[1]) hat einen *Pastillenstecher* construirt, welcher aus einem einfachen Metallrohre besteht, an welchem in der Mitte zwei Klammern für zwei Finger der Hand angebracht sind, während sich am oberen Ende ein Gummiballon befindet, auf den man nach dem Ausstechen jeder Pastille mit dem Daumen leicht drückt, um so mittels Luftdruck die mit dem unteren scharfen Ende des Metallrohres ausgestochene Pastille aus dem Rohr herauszudrücken. Dieser Pastillenstecher liefert natürlich nur Pastillen ohne Prägung, besitzt aber vor anderen Pastillenstechern den Vorzug, dass das Ankleben des Stempels an die Pastillen vollkommen vermieden wird, da das Herausbefördern der Pastille aus dem Rohre ohne Berührung mit einem Stempel geschieht.

Ein neuer *Pastillenstecher* wird von der mechanischen Werkstätte von Hugo Keil in Dresden in den Handel gebracht[2]). Der Vorzug derselben besteht darin, dass das Mundstück, mit welchem man gezwungen ist, auf die Unterlage aufzudrücken, und welches sich bei anderen Apparaten oft einbiegt, aus gehärtetem Stahl gearbeitet ist. Die Verstellung des Pastillenstechers je nach der Grösse der gewünschten Pastillen geschieht durch Drehung einer Metallschraube, welche unterhalb des Drückers angebracht ist. Der Stempelkopf ist abschraubbar, im Allgemeinen aber der Apparat nach Art ähnlicher Instrumente zusammengesetzt.

Eine *Pastillen-* und *Pillenpresse* hat sich Ph. M. Justice[3]) in London patentiren lassen (D. R.-P. No. 81470).

*Phosphorpastillen.* Eine genau abgewogene Menge Phosphor wird nach Kremel[4]) in einer ebenfalls gewogenen Menge geschmolzener Cacaobutter gelöst und die Lösung filtrirt, um zu verhindern, dass ungelöst gebliebene Theilchen der giftigen Substanz mit zur Verarbeitung gelangen. Die so gewonnene phosphorhaltige Cacaobutter wird unter Zusatz von entfettetem Cacaopulver und Zucker oder auch noch Gewürz zu einer plastischen Masse verarbeitet, aus welcher Pastillen geformt werden, von denen jede die gewünschte Menge Phosphor enthält. Diese Pastillen werden nun mit einem Harzüberzug (Tolubalsam) versehen und nach dem Trocknen in geschmolzene Chokoladenmasse getaucht.

Die *Form der Sublimatpastillen,* wie sie von der Pharmakopöe jetzt vorgeschrieben wird, sollte nach Behauptung der Fabrikanten Emmel und Sauter gesetzlich geschützt und somit keinem Apotheker gestattet sein, Sublimatpastillen von der genannten Gestalt und Farbe anzufertigen. Geschützt sei ebenfalls die Aufmachung und die specifische Form der Gläser, in denen die Fabrikanten ihre Pastillen in den Handel bringen. Danach sei auch die Bezeichnung „Angerer-Sublimatpastillen" und die Verpackungsart derselben geschützt. Die Priorität der Erfindung

1) Pharm. Post 1895, No. 6. 2) Pharm. Ztg 1895, 444 (Abbildg.). Pharm. Centralh. 1895, 362 (Abbildg.). 3) Pharm. Ztg. 1895, 521. 4) Pharm. Post 1894, No. 51.

der Sublimat-Tabletten, die Sauter[1]) beansprucht, konnte demselben, d. h. der von ihm gegründeten Actiengesellschaft, übrigens nicht streitig gemacht werden. Das Emmel'sche Gebrauchsmuster Nr. 23572 wurde späterhin laut Bekanntmachung des Kaiserl. Patentamts vom 15. Juli 1895 (abgedruckt im „Reichsanzeiger" von diesem Tage, Beilage 4) in Folge Verzichts seines Inhabers gelöscht. Die Sublimatpastillen in der Form des Arzneibuch-Nachtrages können somit von jedem Apotheker selbst hergestellt werden.

Zur *Herstellung von Sublimatpastillen* nach dem D. A.-B. bringt C. Stephan[2]) in Dresden kleine Apparate in den Handel, welche behufs Vermeidung aller Metalltheile und zur Umgehung der theuren Hartgummiconstruction in ihren hauptsächlichsten Theilen aus Pockholz (Lignum Guajaci), einem der härtesten Hölzer, gefertigt sind. Das mit 5 %iger Lösung von Eosin in einer Mischung aus gleichen Theilen von Spiritus und Wasser gefärbte Salzgemisch wird in einen Horntrichter gefüllt und auf einer Pockholzplatte mit einem Pockholzstempel comprimirt und dann ausgestossen. Der Apparat wird für Sublimatpastillen in zwei Grössen, und zwar zu 1,0 g mit 6 mm Durchmesser und zu 2,0 g mit 8,5 mm Durchmesser hergestellt.

Bernegau[3]) empfiehlt zu gleichem Zwecke die aus Hartgummimasse gefertigte amerikanische *Verreibungstablettenmaschine*.

*Verreibungstabletten*. Ueber die in Amerika zur Herstellung der sogenannten Verreibungstabletten in Gebrauch befindlichen Vorrichtungen und über deren Handhabung mögen folgende Mittheilungen hier Platz finden. Auf eine Glas- oder Porcellanplatte legt man eine mit entsprechenden scharfrandigen Löchern versehene Hartgummiplatte, dann streicht man die Tablettenmasse, welche aus dem mit Milchzucker verriebenen Arzneistoff besteht und mit verdünntem Spiritus zu einem Teig angestossen worden ist, mittels eines Spatels in diese Löcher und entfernt den Ueberschuss durch Abstreichen. Nun wird die Hartgummiplatte von der Glasplatte abgehoben und auf eine zweite Hartgummiplatte gesetzt, welche den Löchern in der oberen Platte entsprechende Zapfen trägt. Durch vorsichtiges Niederdrücken der oberen Platte werden die Pastillen aus den Löchern gedrückt und liegen nun oben auf den Zapfen. Dann werden die Platten in einen Trockenraum gebracht, worauf die Tabletten in kurzer Zeit so weit trocken sind, dass sie bequem abgenommen und in einer Porcellanschale vollends ausgetrocknet werden können. In Deutschland hat sich L. Bernegau[4]) mit der Einführung dieser Art von Tabletten und mit der Ausarbeitung von Vorschriften für dieselben befasst. Wir drucken aus der seinen Arzneitabletten-Maschinen beigegebenen Gebrauchsanweisung und nach sonstigen

1) Pharm. Centralh. 1895, 10. 277. 385. 420. 2) Pharm. Ztg. 1895, 232; Pharm. Centralh. 1895, 176. 3) Pharm. Ztg. 1895, No. 21. 4) Pharm. Centralh. 1895, 104.

Mittheilungen Folgendes ab: Während zum Anstossen der Milchzuckerverreibung im Allgemeinen ein verdünnter Weingeist (gleiche Theile Weingeist und destillirtes Wasser) zu verwenden ist, muss man bei gummi- bezw. harzhaltigen Arzneistoffen, z. B. Opium, absoluten Alkohol verwenden, weil bei diesen Stoffen verdünnter Weingeist eine klebrige Masse erzeugt, was durch absoluten Alkohol vermieden wird. Bei der Herstellung der Tabletten ist zu beachten, dass zunächst die Milchzucker-Arzneimischung, bei Sublimat die Kochsalzverreibung, auf das Innigste gemischt wird und dann der verdünnte bezw. absolute Weingeist tropfenweise zugefügt wird, bis eine zusammenhängende Masse erhalten wird, die nicht mehr an den Wänden des Mörsers festklebt. Ein zu grosser Weingeistzusatz und dadurch bewirkte zu weiche Consistenz der Masse ist zu vermeiden, da sich sonst beim Einstreichen der Masse in die Oeffnungen der Platte der Weingeist aus der Masse herausdrücken lässt und dadurch weichere klebrige nicht glatte Tabletten erhalten werden. Ferner ist zu beachten, dass die Arzneistoffmasse so gleichmässig mit Hülfe des Spatels in die Oeffnungen eingestrichen wird, dass beim Umwenden der Hartgummiplatte auch die unteren Oeffnungen der Cylinderlöcher vollständig glatt mit der Masse ausgestrichen sind. Will man die Maschine sofort wieder benutzen, so nimmt man eine Glasplatte, dreht, nachdem die Zäpfchen in die Oeffnungen eingegriffen haben, die Maschine um und presst die Tabletten nach unten hinaus, so dass dieselben sofort auf die Glasplatte zu stehen kommen. Auf diese Weise kann man bei Maschine I und II 500 Stück, bei Maschine III 250 Stück in der Stunde anfertigen. Die Kalttrocknung über Kalk hat sich gleichfalls bewährt. Um nicht nur allein hypodermatische Tabletten in jeder Apotheke herstellen zu können, sondern auch Tabletten grösserer Dosirung, sind drei Grössen von Maschinen hergestellt worden, und zwar mit Rücksicht auf die heute bereits allgemein eingeführten Sublimat-Tabletten zu 0,1 bis 0,5 und 1 g Fassungsvermögen von Sublimat.

*Maschine I (kleine Tabletten).*

Sublimat-Tabletten, Gehalt 0,1. Hydrargyr. bichlorat. pulv. 10, Natr. chlorat. 3,8, Eosinlösung 10 Tropfen, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Morphin-Tabletten, Gehalt 0,01. Morphin. hydrochlor. 1, Sacch. Lactis 5,6, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100. Für subcutane Injectionen nimmt man statt Saccharum Lactis 8,2 Natrium chloratum oder 8,2 Chlorammonium. Versuche über die Löslichkeit dieser verschiedenen Morphin-Tabletten haben Folgendes ergeben. 1 cc kaltes Wasser löst eine Tablette, bestehend aus Morphin und Milchzucker in 8, Morphin und Chlornatrium in 5, Morphin und Chlorammonium in 2 Minuten. Injectionsversuche haben ergeben, dass ein Gehalt der Tablette an Chlornatrium oder Chlorammonium keinerlei Reizerscheinung oder Schmerzen hervorbringt. Will man die Morphin-Tabletten, um eine Verwechselung mit Calomel-Tabletten zu verhüten, charakteristisch nach dem Farbenton der Identitätsreaction färben, so setzt man der Masse einige Tropfen Indigocarminlösung zu.

Opium-Tabletten, Gehalt 0,03. Opium pulv. 3, Sacch. Lactis 3,6, Alkohol absolut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Calomel-Tabletten, Gehalt 0,1. Hydrargyr. chlorat. 10, Sacch. Lactis 4, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Hydrargyr. cyanat.-Tabletten, Gehalt 0,01. Hydrargyr. cyanat. 1, Sacch. Lactis 6, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100. Diese Tabletten sind bequem für Aerzte bei Diphtherie-Fällen.

Chinin-Tabletten, Gehalt 0,04. Chinin. hydrochlor. 4, Sacch. Lactis 1,5, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100. Die Chinin-Tabletten kann man nach dem Farbenton der Identitätsreaction mit einigen Tropfen Saftgrün (zu beziehen von Oehme & Beyer in Leipzig) grün färben:

*Maschine II (mittlere Tabletten).*

Sublimat-Tabletten, Gehalt 0,5. Hydrargyr. bichlor. pulv. 50, Natr. chlorat. pulv. 48,9, Eosinlösung 20 Tropfen, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Acid. salicyl.-Tabletten, Gehalt 0,3. Acid. salicyl. 30, Sacch. Lactis 15, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Chinin-Tabletten, Gehalt 0,3. Chinin. hydrochlor. 30, Sacch. Lactis 15, Spirit. dilut qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Rad. Rheï-Tabletten, Gehalt 0,3. Rad. Rheï 30, Sacch. Lactis 7,5, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Pulv. Ipec. opiat., Gehalt 0,4. Pulv. Ipec. opiat. 40, Sacch. Lactis 4,1, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Natrium bicarb.-Tabletten, Gehalt 0,5. Natr. bicarbonic. 50, Sacch. Lactis 5, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Acid. citric.-Tabletten, Gehalt 0,05. Acid. citric. pulv. 5, Sacch. Lactis 45, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100.

Borsalicyl-Tabletten, Gehalt 0,5. Natr. salicyl. 32, Acid. boric. pulv. 25, Spirit. dilut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100. Die Borsalicyl-Tabletten sind löslich in Wasser, in Folge des Gehalts an freier Salicylsäure, Natriumborat und Natrium biboracicum antiseptisch und dabei ungiftig.

Plumb. subacetic.-Tabletten, Gehalt 1,2. (Bleiwasser-Tabletten.) Plumb. subacet. pulv. 120, Alcohol absolut. qu. sat. ad tablett. Nr. 100. Eine Bleiwasser-Tablette zu 1,2 entspricht 4,0 Liquor Plumbi subacetici und 200,0 Aqua Plumbi. Zur Herstellung des Plumbum subaceticum erwärmt man in einer Porcellanschale Plumb. acetic. 300,0, Bleiglätte 100,0 unter Zusatz von 50,0 destillirtem Wasser, bis die Flüssigkeit röthlich weiss gefärbt wird, setzt dann 950,0 destillirtes Wasser zu, so dass das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit 1,235 beträgt. Alsdann dampft man die Flüssigkeit fast bis zur Trockenheit ein und trocknet im Trockenschrank bei einer Temperatur von 20—30° weiter, bis die Masse sich zu Pulver verreiben lässt. Das Eindampfen der Masse im Dampfbade bis zur vollständigen Trockenheit darf man wegen des Essigsäure-Verdampfens nicht vornehmen. (Jede Bleiwasser-Tablette kann mittels Gummistempels besonders gekennzeichnet werden: „Plumb. subacet.") Die Bleiwasser-Tabletten lösen sich leicht in Wasser.

*Maschine III (grosse Tabletten).*

Sublimat-Tabletten, Gehalt 1,0. Hydrargyr. bichlorat. pulv. 50, Natr. chlorat. 60, Eosinlösung 20 Tropfen, Aqua qu. sat. ad tablett. Nr. 50. Vermittels eines Gummistempels kann man das Wort „Gift" oder einen Todtenkopf, oder ein Kreuz mit Saftgrün (zu beziehen von Oehme & Beyer in Leipzig) oder in veilchenblauer Farbe auf die Oberfläche der Tablette einpressen, um den Anforderungen des Deutschen Arzneibuchs zu genügen. Neuerdings wird das Wort „Sublimat" mit Dosenangabe eingestempelt. Die genaue Charakterisirung durch Aufstempelung wird auch bei Tabletten zu 0,5 durchgeführt. Um den Anforderungen des Deutschen Arzneibuchs genau zu genügen, ist eine Maschine IV angefertigt worden, welche auf einmal 100 Stück von gewünschter Form giebt. Jeder Tablette wird das Wort „Gift" besonders eingestempelt. Da es doch nur darauf ankommt, die

Sublimat-Tabletten genau zu kennzeichnen, um Verwechselungen vorzubeugen, hält Bernegau Form III zu 1,0 Sublimat für viel zweckmässiger. Ausserdem wünschen die Aerzte die Dosis 0,5, während der Nachtrag nur 1,0 kennt. Die Tabletten zu 0,5, jede Tablette gekennzeichnet durch „Sublimat 0,5", hält Bernegau für die practisch beste Form.

Neuerdings ist es der Firma W. Kilian in Berlin gelungen, die auch von ihr gebauten automatisch arbeitenden *Tablettenmaschinen* dahin zu vervollständigen, dass die farbige Bedruckung von der Maschine selbst ausgeführt wird. Die fertig gepresste Tablette gelangt, nachdem sie von dem Unterstempel gehoben worden ist, unter einen sinnreich construirten selbstfärbenden Stempel, der die Bezeichnung aufdruckt [1]).

*Soloids* nennen Burroughs, Wellcome & Co. Tabletten von besonderer Form, welche als Desinfektionsmittel dienen und desshalb aus den verschiedensten Antisepticis hergestellt werden. Die Oberfläche dieser Tabletten ist concav, die Unterfläche eben.

### Pilulae.

Als *Conspergens für stark riechende Pillen* wird in Ph. Post fein gepulverter, gebrannter Kaffee empfohlen.

Nach einer Angabe von Lang in den Monatsh. f. pract. Dermatologie soll sich *Lanolin oder Wollfett zur Herstellung von Pillen mit Quecksilberpräparaten, Arsenik* u. s. w. sehr gut eignen. Zur Herstellung von Pillen aus metallischem Quecksilber soll das Hg in Form von grauer Salbe Anwendung finden.

Um *kleinere Mengen Pillen dragiren (verzuckern) zu können,* befeuchtet man dieselben zuerst mit Zuckersirup und giebt sie in eine grössere Abdampfschale in ein aus 15 Th. feinst gepulverten Zucker, 70 Th. Amylum und 15 Th. Gummi arab. bestehendes Gemenge. Die Schale wird nun so lange rasch geschwenkt, bis die Pillen nicht mehr aneinander kleben. Man wiederholt die ganze Procedur noch ein zweites und drittes Mal, und bringt schliesslich die solchergestalt überzogenen Pillen in eine zweite innen glatte Schale, in welcher die Pillen unter Zugabe von etwas Talkpulver so lange herumgeschwenkt werden, bis sich ein matter Glanz zeigt. Man breitet die Pillen hierauf zum Trocknen aus und reibt sie zuletzt mit trocknem Wollstoff tüchtig ab. Will man mit Chocolade überziehen, so wird obiges Pulvergemisch durch ein Gemenge aus 40 Th. Cacao- mit 60 Th. Zuckerpulver ersetzt oder auch gleich feingepulverte Chocolade verwendet. Nach genügendem Trocknen an der Luft rollt man die überzogenen Pillen in einer blanken, glatten, auf 35° erwärmten Schale bis zum Erkalten herum. Zuletzt schwenkt man sie unter Zugabe von etwas mit Aether verdünnter Benzoëtinctur, um ihnen Glanz zu geben [2]).

Zur *Prüfung der Löslichkeit verschiedener Pillenüberzüge* fertigte Dyson [3]) Pillen mit Eisenoxydulsulfat, welche in ver-

1) Apoth. Ztg 1895, 885. 2) Pharm. Post 1895.
3) Pharm. Journ. Transact. 1895, Nr. 1285, 678.

schiedener Weise überzogen und dann in eine verdünnte Lösung von Ferrocyankalium von 37° gelegt wurden. Das Auftreten einer blauen Reaction zeigte an, dass der Ueberzug durchlässig geworden war. Bei den mit Blattsilber überzogenen Pillen trat dieses nach 20 Minuten ein. Mit Sandarak- oder Tolubalsamlösung überzogene Pillen platzten an verschiedenen Stellen und an denselben zeigte sich nach 25 Minuten der Eintritt der Reaction. Bei den mit Zuckerüberzug versehenen Pillen platzte zunächst der Ueberzug und trennte sich von der Pille; da aber unter der Zuckerhülle ein Harzüberzug vorhanden war, so trat die Reaction erst nach $1^1/_2$ Stunden ein. Mit Gelatine überzogene Pillen begannen sofort zu quellen und eine deutliche Reaction war in einer Minute zu sehen. Dyson empfiehlt deshalb den Gelatineüberzug, um so mehr als derselbe leicht vom Apotheker selbst herzustellen ist; am besten eignet sich zum Ueberziehen der Pillen eine im Wasserbade hergestellte Lösung von 1 Th. Gelatine in 3 Th. Wasser. Das Ueberziehen der Pillen mit Zucker hält Dyson für die schlechteste Methode, weil die Pillen vor dem Ueberziehen getrocknet werden und der Ueberzug auch lange Zeit braucht, um sich zu lösen.

Die *Verwendung von Thierkohle zur Bereitung von Pillen, Tabletten und Capseln* empfiehlt Eviclé[1]). Die Thierkohle kann zur Darstellung von Crotonölpillen zufolge ihrer aufsaugenden Kraft ohne jeden Zusatz gebraucht werden, und zwar nimmt man z. B. zu Pillen von 0,05 g Ol. Crotonis pro dosi 49 Tropfen Oel und Carbo animalis q. s. ut f. pil. No. XX. Man erhält direct eine plastische, leicht auszurollende Masse. — Kreosotpillen mit 0,05 g Kreosot pro dosi stellt man mit Thierkohle auf folgende Weise her: Ungefähr 2 g Thierkohle werden mit 1 g Kreosot in einem Mörser zu einer weichen Masse verarbeitet. Dann setzt man nach und nach mehr Kohle hinzu (ca. 0,6 g), bis die Masse ein feuchtes, aber weder dem Pistill noch dem Mörser anhängendes Pulver darstellt. Dieses mit dem Medicament getränkte Pulver lässt sich nun mit 0,20—0,25 g venetianischem Terpentin (dieser Zusatz dürfte ohne Kenntniss des Arztes nicht statthaft sein!) sehr gut zu einer plastischen Pillenmasse verarbeiten, welche sich leicht zu 20 bald fest werdenden Pillen ausrollen lässt. Die auf solche Weise zu erzielenden Pillen würden nicht mehr als 0,19, im höchsten Falle 0,2 g wiegen. Handelt es sich um Pillen, in denen das Kreosot gleichzeitig mit Tannin, Jodoform oder ähnlichen Mitteln verordnet worden ist, so empfiehlt es sich ebenfalls, zuerst in der beschriebenen Weise das Kreosot mit Thierkohle zu verarbeiten, dann die anderen Medicamente zuzusetzen und schliesslich, wenn nöthig, die Masse mit Terpentin fertig zu machen. Die so hergestellten Pillen rollt man am besten mit Magnesia usta aus und conspergirt sie auch damit, wenn sie nicht grade versilbert oder verzuckert werden sollen. — Mit Zuhilfenahme von Thier-

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, 1319.

kohle kann man sich auch Capsulae amylaceae oder andere Capseln ex tempore sehr leicht mit Kreosot, Guajakol, Crotonöl, Terpentinöl, Terpentin und ähnlichen Medikamenten fällen, ohne besorgen zu müssen, dass letztere die Umhüllung erweichen oder durchdringen.

Zum *Keratiniren von Guajacolpillen* wird in der Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. empfohlen, dieselben vorher mit Cacaoöl zu überziehen; hierauf folgt das Keratiniren je nach den sonst noch in den Pillen enthaltenen Stoffen mit saurer (Keratin 7, Eisessig 100) oder ammoniakalischer Lösung (Keratin 7, Ammoniakflüssigkeit 50, Spiritus 50).

Für *Pillen mit Kreosot oder Farnwurzelextract* verwendet Meitert[1]) soviel gepulverte medicinische Seife, dass eine klebrige Masse entsteht, welcher soviel Süssholzpulver hinzugesetzt wird, als nöthig ist, um eine gute Pillenmasse zu erhalten. Ein Ausschwitzen von Kreosot oder Farnwurzelextract kommt nicht vor.

Für *Pillen mit Kreosot, Guajacol, Terpinol etc.* giebt G. von Nerom[2]) folgende Vorschrift: 10 g Kreosot und 10 g gepulverte medicinische Seife werden so lange verrieben, bis eine dicke Paste entstanden ist, welcher genügend Süssholzpulver (5 g werden genügen) zugesetzt wird. Wenn noch andere Stoffe zuzusetzen sind, so werden diese mit dem Seifenpulver vor dem Zusatz des Kreosots vermischt.

Zur *Darstellung von Kreosotpillen* verwendet J. Coelst[3]) folgende Vorschrift: Creosoti (oder Terpinol., Eucalyptol u. s. w.) q. s., Pulvis rad. Liquiritiae, Extract. Gentianae ana q. s. ut f. pilul. An Stelle des Enzianextractes kann man Extr. Liquiritiae und an Stelle von Rad. Liquiritiae ebenso gut ein anderes aufsaugendes Pulver verwenden. Die aus den genannten Bestandtheilen geformten Pillen werden nicht zu gross, da man erfahrungsgemäss wenig Extract und Pulver braucht. Sie sollen sich auch gut ausrollen, bald fest werden, kein Kreosot ausschwitzen und nicht schwieriger herzustellen sein, als irgend welche anderen Pillen.

Die Pharm. Zeitschr. f. Russl. giebt folgende Vorschrift als erprobt an: 2 Th. Gelatine werden in 1 Th. Wasser und 8 Th. Glycerin in der Wärme gelöst und das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Wasser verdampft ist, was man durch Wägung der Abdampfschale nebst Inhalt feststellt. Der so erhaltenen „Massa gelatinosa" (10 Th.) werden noch warm 30 Th. Kreosot zugesetzt und das Gemisch in einem gut verschliessbaren Gefässe aufbewahrt. Entsprechend diesem Mischungsverhältniss werden zur Herstellung von Kreosotpillen auf 3 g Kreosot 4 g der Masse abgewogen und diese mit einem beliebigen Pflanzenpulver zur Pillenmasse angestossen. Die so hergestellten Pillen sollen sich auch gut überziehen lassen.

1) Pharm. Post 1895. 2) Annal. de Pharm. 1895, 300.
3) ebenda 362.

Damit die *Kreosotpillen* nicht zu gross ausfallen, schlägt Kozower in Pharm. Post folgende Bereitungsweise vor: Kreosoti, Extr. Liquiritiae spiss. āā p. aequ. werden tüchtig gemischt ohne Rücksicht darauf, ob das Kreosot vollkommen aufgesaugt wird oder nicht. Je dichter das Extract, desto besser lässt sich eine zähe Masse herstellen. Dann fügt man die nöthige Menge Rad. Liquir. pulv. zu und erhält so eine Pillenmasse, welche weder bröckelt noch auseinanderfällt, und welche schliesslich Pillen von höchstens 0,25 g Gewicht formen lässt.

Zu *Kreosotpillen* giebt A. Schreiber [1]) folgende Vorschrift: Kreosoti 6 g, Albuminis Ovi sicci 3 g, Aquae destillatae guttas X. Agita et adde Radicis Liquiritiae Succi Liquiritiae ana q. s. f. pil. 60. In diesen Pillen soll das Kreosot derartig gebunden sein, dass nicht eine Spur davon ausschwitzt. In Wasser sind die Pillen nicht löslich, jedoch nach Angabe des Verfassers im Magensaft. Für den Apotheker besteht der Werth dieser Vorschrift in der leichten Anfertigung der Pillen sowie darin, dass die Pillen sich nicht fabrikmässig herstellen lassen, weil dieselben undragirbar sind.

Zur *Darstellung von Solveolpillen* theilt Jacobi [2]) folgende von ihm erprobte Formel mit: Solveoli 60, evapora ad 30, Tragacanth. pulv. 2, Rad. Liquirit. q. s. (20), M. f. pil. No. 120. Consp. cinnam. — Nach Brandt [3]) werden durch das schnelle Abdampfen des Solveols dessen medicinische Eigenschaften verändert. Er schlägt desshalb vor, die vorgeschriebene Menge in flachen Porcellanschalen an der Luft eintrocknen zu lassen und es erst zuletzt auf dem Dampfbade zur vollständigen Erhärtung zu bringen, wobei ein Ueberhitzen vermieden werden muss. Die so erhaltene grobkörnige Solveolmasse wird mit je 2 g Traganth und Rad. Liquirit. (nicht 20 g) zu Pillen geformt. Letztere werden hierdurch bedeutend kleiner und lassen sich auch ohne die von anderer Seite vorgeschlagene Ueberzuckerung leicht nehmen. — Eine dritte Vorschrift theilte Rübener [3]) mit: Solveoli 10, Succ. liquirit. spiss. 6, Pulv Rad. Liquir. q. s. M. f. pil. No. 100, obduce collod. Das Solveol lässt sich leicht mit dem Succus mischen und giebt dann mit Süssholzpulver eine gute Pillenmasse, aus welcher sich kein Solveol wieder abscheidet.

*Pilulae balsami Copaivae* stellt man nach W. Rollo [4]) auf nachstehende Weise her. In 1 g des Copaivabalsams agitirt man so lange mit ca. 3 Tropfen Wasser, bis das bekannte Emulsionsknistern vernehmbar ist. Darauf fügt man etwas Magnesia usta oder Magnesia carbonica hinzu, mischt kräftig und kann dann jedes weitere Constituens zusetzen. — Auf gleiche Weise sollen sich auch *Pillen mit Bals. Peruvianum* herstellen lassen.

*Pilulae Ferri Blaudii.* A. Rava [5]) empfiehlt zur Herstellung

1) Apoth. Ztg. 1895, 273. 2) Pharm. Ztg. 1895, 308.
3) ebenda 326. 4) Pharm. Post 1895, No. 11.
5) Bolett. Chim. Farm. 1895, 520.

derselben aus 270 g Eisenvitriol und 168 g Natriumbicarbonat Eisenoxydulcarbonat auszufällen, dasselbe mit 50 g Honig, 25 g Gummi arabicum und 20 g Glycerin zu mischen und hieraus Pillen von 0,25 g anzufertigen.

Zur *Darstellung von Pilulae phosphori* giebt Cikán [1]) eine einfache Vorschrift. Man nimmt ein kleines Stückchen reinen, trocknen Phosphors (höchstens 1 g), wiegt dasselbe genau, giebt es in ein tarirtes, mit Glasstöpsel versehenes Fläschchen und fügt ungefähr 2 g Schwefelkohlenstoff hinzu, in welchem sich der Phosphor sehr bald auflöst. Dann giesst man so viel Glycerin auf, dass das Gesammtgewicht das Fünfzigfache des angewendeten Phosphors beträgt. Die genügend geräumige Flasche wird gut geschlossen und so lange kräftig geschüttelt, bis eine emulsionsartige Flüssigkeit entsteht, von welcher dann je 1 g genau 0,02 P enthält. Die Pillen stellt man aus Rad. Liquiritiae 2, Succus Liq. plv. 1, Phosphorglycerin gtts. XX (= 1 g) und Wasser gtts. VIII her. Je nach dem vorgeschriebenen Phosphorgehalt lässt sich aus der so erhaltenen plastischen Masse die nöthige Anzahl Pillen formen. Bei der grossen Giftigkeit des P. empfiehlt sich jedenfalls, für diesen Zweck ein sorgfältig ausprobirtes Tropfröhrchen einzurichten.

*Santelölpillen.* Colophonium 4 g, Santelöl 5 g, Gebrannte Magnesia 0,5 g. Man schmilzt das Colophonium bei gelinder Wärme und fügt das mit der Magnesia verriebene Santelöl hinzu, woraus sich nach dem Erkalten schön Pillen formen lassen [2]).

Zur *Darstellung von Pillen mit Thonerde* giebt Strobel [3]) folgendes Verfahren an: Die vorher im Porcellanmörser fein zerriebene Thonerde wird innig mit dem Arzneikörper gemischt und dann mit destillirtem Wasser zur breiartigen Consistenz angestossen. Man kratzt die Masse hierauf mit einer Pergamentkarte aus dem Mörser heraus, lässt sie noch kurze Zeit auf der Pillenmaschine liegen, bis sie etwas härter geworden ist und kann nunmehr die homogene Substanz zu einer gleichmässigen Stange ausrollen und abtheilen. Dass man beim Formen von Pillen mit leicht zersetzbaren Substanzen sich einer Pillenmaschine mit Gleitschienen aus Hartgummi, Celluloid, Holz und dergleichen bedienen muss, ist hinlänglich bekannt. Sind die Pillen nicht rund ausgefallen, so hilft man durch schnelles Drehen der einzelnen Pille zwischen Daumen und Zeigefinger nach. Nachdem sie etwas ausgetrocknet, werden sie in einer Schachtel mit Talk gerollt, sodann nochmals auf der Pillenmaschine mit dem Roller behandelt, wobei sie eine gleichmässige Form und glänzendes Aussehen erhalten. Die fertigen Pillen lässt man zum völligen Austrocknen noch eine Zeit lang an der Luft an einem dunklen Platz stehen.

*Pillengläser,* welche ein bequemes Zählen und Abgeben einer

1) Pharm. Post 1895, Nr. 23. 2) Monit. de la Pharm. 1895, 1744.
3) Pharm. Wochenschr. 1895, Nr. 43.

bestimmten Anzahl von Pillen zulassen, hat H. Lamprecht in Marienhütte construirt [1]).

Zwei *Pillenzähler* in einfacherer und complicirterer Form construirte R. Buwa [2]).

*Pillenzähler*. D. R.-P. 78996 für H. Lamprecht in Marienhütte [3]).

### Sirupi.

Zum *Haltbarmachen der Säfte* schlägt Cesaris den Zusatz von Benzoësäure im Verhältniss von 1:1000 vor, eine Ansicht, die man nicht gutheissen kann, weil man die Verwendung von Salicylsäure zur Conservirung von Nahrungsmitteln verbietet und die Benzoësäure derselben sehr nahe steht [4]).

Barbi empfiehlt im Bollet. chim. pharm. zur *Conservirung von Säften, Wein, Bier, Most, Essig* Wasserstoffsuperoxyd, von dem 10 g der Handelswaare auf 1 Liter Flüssigkeit genommen werden sollen. Barbi bezeichnet das Wasserstoffsuperoxyd als eines der besten, ungefährlichsten und bequemsten Conservirungsmittel.

P. Carles [5]) schreibt, dass das *Auskrystallisiren von Zucker aus Sirupen* durchaus nicht eine Entziehung von Zucker bis unterhalb des Sättigungsgrades der Flässigkeit im Gefolge habe. Man müsse beachten, dass das Auskrystallisiren stets in Folge von Abkühlung stattfinde, und diese sei häufig eine locale, desshalb sei auch die Zuckerausscheidung häufig eine nur locale. Meist geschieht es am Boden der Flasche, wenn diese auf kaltem oder feuchtem Grunds stehe, oder an der Seite der Flasche, welche einer kühlen Wand zugekehrt ist; dies letztere ist hauptsächlich im Frühling der Fall. Endlich können die Krystalle auch an der nach vorn gekehrten Seite des Gefässes auftauchen, wenn die Luft kälter ist als die Wand, eine Erscheinung, die im Herbste zuweilen auftritt. Wenn der erste dieser Krystalle zur Ausbildung gelangt, so ist es allerdings richtig, dass derselbe den Mittelpunct für die später anschiessenden bildet, aber es ist nicht zutreffend, dass dieser Umstand eine Entziehung von Zucker aus der Flüssigkeit bis zu dem Grade im Gefolge habe, dass das Präparat in Folge dessen zum Gähren prädisponirt sei. Der Sirup bleibe, so lange er mit dem auskrystallisirten Zucker in Berührung bleibt, immer auf dem seiner jeweiligen Temperatur entsprechenden Sättigungsgrade. Um aber auch dann, wenn die Absonderung des Zuckers nur am Boden der Flasche stattgefunden hat, die Wiederauflösung des Zuckers zu erleichtern, empfiehlt es sich, die natürlich ganz gefüllten Flaschen nach dem Auskrystallisiren des Zuckers auf den Kopf zu stellen, damit die Lösung sich wieder sättigen und ihre schweren Antheile zu Boden sinken können.

---

1) Mitgetheilt vom Internationalen Patentbureau Carl Fr. Reichelt, Berlin NW.; Apoth. Ztg. 1895, 114. 2) Pharm. Post 1895. No. 19; Pharm. Ztg. 1895, 381. 3) Pharm. Ztg. 1895. 94. 4) Bollet. Chim. Farmac. 1895. 2. 5) Rép. de Pharm. 1895. No. 12.

Gegen *das Schimmeln der Fruchtsäfte, Gelees u. s. w.* schützt eine dünne Decke von Paraffin. Man lässt letzteres auf dem Feuer zergehen und giesst davon vorsichtig so viel über den erkalteten Saft, dass eine dünne Decke daraus gebildet wird. Diese wird sofort erhärten und die Gläser bedürfen dann nur noch des Ueberbindens mit Papier. Der Paraffindeckel wird abgehoben, sobald man den Fruchtsaft gebrauchen will; hat man mehrere Deckel wieder beisammen, so schmilzt man sie zu einer Masse ein, die dann immer auf's Neue zur Bedeckung von Gelee gebraucht werden kann. Paraffin wird vortheilhaft auch zum Dichten gewöhnlicher Korke für Flaschen gebraucht, indem man diese in erhitztes Paraffin taucht[1]).

Ueber die *Invertirung des Rohrzuckers in einigen sauren Sirupen der franz. Pharmakopoe* hat Le Hérissé[2]) Untersuchungen angestellt. Dieselben erstreckten sich auf die Sirupe mit Citronensäure, Weinsäure, Chlorhydrocalciumphosphat, Calciumlactophosphat, Calciumbiphosphat, Eisenchlorid und Chininsulfat. Die zu untersuchenden Sirupe waren in gut verschlossenen Gefässen bei einer Temperatur zwischen 10—15° aufbewahrt. Verf. fand, dass der Zucker aller genannten Sirupe in sehr bemerkenswerther Weise invertirt wird, bei einigen ist die Invertirung ganz besonders stark, so beträgt sie z. B. bei Eisenchloridsirup 10 Wochen nach der Bereitung 68 % des angewandten Rohrzuckers. In gewöhnlichem Zuckersirup, welcher zur Vergleichung aufbewahrt wurde, waren 2 g resp. 4,16 g Zucker invertirt, je nachdem der Sirup kalt oder durch Aufkochen bereitet war. Es dürften diese Thatsachen einigen Werth haben und zu berücksichtigen sein, wenn es sich darum handelt, nachzuweisen, ob ein Medicament verfälscht oder schlecht zubereitet ist.

Die Pektase, ein ungeformtes Ferment, verursacht, wie bekannt, das *Gerinnen der an Pektinkörpern reichen Pflanzensäfte,* und man glaubte bisher, dass dabei Pektinsäure entstehe. Nach neueren Forschungen von Bertrand und Mallèvre[3]) aber sind bei dem Vorgange Kalksalze (ebenso wirken Baryt und Strontian) betheiligt, indem sich ein Kalkpektinat bildet.

Eine practische *Saftpresse* von Ranwez[4]) dürfte zur Darstellung von sogen. Kräutersäften, wie man sie in manchen Kurorten braucht, und zur Bereitung kleinerer Mengen von Succus (Succus Ribium z. B.) recht gut verwendbar sein. Die Pressung wird durch eine korkzieherartige Spirale bewerkstelligt, welche innerhalb des konischen Cylinders einestheils das Pressgut aus dem Trichter in den Cylinder hineinzieht, anderntheils dasselbe gegen die durchlöcherten Wandungen des Cylinders presst. Die ausgepressten Rückstände werden zu gleicher Zeit am Ende des Cylinders entleert.

---

1) Pharm. Ztg. 1895. 645. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895. I. 358. 3) Rép. de Pharm. 1895. 1. 4) Annal. de Pharm. 1895. No. 5; Pharm. Ztg. 1895. 381 (Abbildg.)

*Sirupus Althaeae.* Gesché[1]) giebt unter Einhaltung der von der Pharm. Belgica vorgeschriebenen Mengenverhältnisse nachstehende Vorschrift für einen vollkommen klaren, leicht haltbaren Eibischsirup. 20 Th. Eibischwurzel werden mit 225 Th. kaltem destillirten Wasser macerirt, die Colatur im Dampfbade auf 30 Th. eingedampft. Hierbei scheiden sich einige Stoffe, denen keine therapeutische Wirkung beizumessen ist, ab. Es werden nun 30 Th. Alkohol (90°) zu dem Abdampfrückstand hinzugefügt, die Mischung filtrirt, das Filtrat mit Wasser auf 229 Th. gebracht und mit 409 Th. Zucker aufgekocht.

*Sirupus Aurantii corticis.* Bourquelot[2]) giebt folgende *Identitätsreaction* an. Man verdünnt 5 cc Sirup mit eben so viel Wasser und schüttelt mit 20 cc Essigäther aus. Fügt man zum Verdunstungsrückstand der Aetherlösung einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so entsteht eine Gelbfärbung, die immer dunkler wird. Hesperidin und Isohesperidin, beide in Essigäther löslich, rufen diese Reaction hervor.

Zu *Sirupus Calcii hypophosphorosi ferratus* machte Süss[3]) einige Mittheilungen. Die Herstellung eines klaren Präparates, in welchem das Eisen chemisch gebunden ist, begegnet bekanntlich mancherlei Schwierigkeiten. Wenn man 1 g Calc. hypophosphorosi sicc. in 40 g Wasser löst und allmählich 2,5 g Eisenchloridlösung unter Umrühren hinzutröpfelt und die klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit abdampft, so scheidet sich das Ferrokalkhypophosphit als weisse, compacte Masse ab, die in destillirtem Wasser sehr schwach löslich ist. Die Lösung schmeckt stark nach Eisen. — Der Versuch, einen klaren Saft mit 1 % Kalkhypophosphit durch Schütteln von 56,5 g Zuckerpulver mit oben beschriebenen 43,5 Flüssigkeit zu erhalten, gelang ebenfalls nicht. Das fertige Product enthält dann das Ferrocalciumhypophosphit in feinster Vertheilung suspendirt. Nur wenn man das Zuckerpulver durch Sirupus simplex ersetzt, entsteht ein klarer wenig gelblich gefärbter, sauer reagirender und beim Erwärmen sich trübender, etwas dünner Saft mit einem Gehalt von 1 % Kalkhypophosphit und 0,25 % Fe. Dieser Saft lässt sich mit Zuckerwasser recht gut nehmen und ist die geeignetste Dosirung 2—3 Mal täglich einen halben Esslöffel voll. — Bei der Bereitung der Ferro-Kalkhypophosphitlösung sind, wie noch bemerkt sein soll, interessante Erscheinungen wahrnehmbar. — In einer 10 %ig. Kalkhypophosphitlösung erzeugt Liquor Ferri sesquichlor. anfangs Ausscheidung weisser Flocken, die bei weiterem Zufügen von Eisenchloridlösung oder Salzsäure wieder verschwinden unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. Eine 2½ %ig. Kalkhypophosphitlösung giebt dagegen keine Fällung, sondern bindet das Eisenchlorid unter Klar- und Farblosbleiben der Flüssigkeit, bis ein Ueberschuss des zugefügten Eisensalzes sich durch Gelbfärbung

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1895. 57. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895. Ser. 6. I. 361. 3) Pharm. Centralh. 1895. 507.

des Fluidums bemerkbar macht. Von Kalkhypophosphit reicht gerade 1 g hin, um 2,5 g Eisenchloridlösung zu binden.

Als *Sirupus Calcii-Ferrophospholactici* bringt bekanntlich M. Freund[1]) in Breslau ein Präparat in den Handel, welches eine Verbindung des leichtverdaulichen milchsauren Eisenoxyduls mit milchphosphorsaurem Kalk darstellt. Dasselbe enthält 0,3 % milchphosphorsauren Kalk und 0,25 % milchphosphorsaures Eisen, zeichnet sich durch vorzüglichen Geschmack und leichte Bekömmlichkeit aus und soll mit besonderem Vortheil bei Blutarmuth, Bleichsucht, Scrophulose, Dispepsie u. a. m. anzuwenden sein. Ein ähnliches Präparat empfiehlt Laraja in Boll. chimico-farmaceutico und giebt dazu folgende Darstellungsweise an: Calcium phosphoric. 12,5, Acid. lactic. 24, Ferr. lactic. 7, Aq. dest. 950. Das Calciumphosphat wird gleichzeitig mit der Milchsäure in der nöthigen Menge destillirten Wassers zur Lösung gebracht, ebenso, aber in einem anderen Gefäss, das Ferrolactat in der übrig gebliebenen Menge Wassers. Beide Lösungen giesst man zusammen, filtrirt das Gemisch und erhält so eine haltbare klare Flüssigkeit von adstringirendem, etwas saurem Geschmack, welche man am besten in dunklen, gut verstöpselten Flaschen aufbewahrt. In 20 g des Liquor sollen nach Laraja ca. 0,25 g Calciumbiphosphat und ca. 0,15 g Ferrolactat enthalten sein. Als Geschmackscorrigens schlägt Laraja Sirupus simplex vor, während das Freund'sche Präparat von Anfang an einen angenehm süssen Geschmack zeigt.

*Sirupus ferro-calcii phosphorici.* Siboni[2]) empfiehlt folgende Vorschrift: Eisenpulver (98 % Eisen mindestens enthaltend) 2,20 g, Phosphorsäure von 1,350 42 g, Calciumphosphat, neutrales, 14,6 g, Zucker 250 g, Glycerin 50 g, Citronenöl 5, destillirtes Wasser genügend zu 1000 cc Gesammtmenge. In einem Literkolben wird das Eisen mit der, mit gleich viel Wasser verdünnten Phosphorsäure zur Beschleunigung des Processes bei ca. 70° (durch Eintauchen des Kolbens in heisses Wasser) behandelt, bis alles Wasserstoffgas entwichen ist, und darauf das pulverförmige mit ca. 200 g Wasser angerührte Calciumphosphat zugesetzt. Ein Ueberschuss von Phosphorsäure (statt 32 g davon 42) ist nöthig zwecks grösserer Haltbarkeit des Präparats. Ist das Calciumsalz gelöst, so werden Zucker, das Citronenöl und Glycerin zugesetzt und zu 1000 cc aufgefüllt. Es wird auf diese Art ein farbloser Sirup erhalten vom specifischen Gewicht 1,150, welcher sich klar hält, selbst in nicht völlig gefüllten Flaschen, und von dem 10 cc resp. 11,5 g enthalten: Calciumphosphat 0,2 g, Eisenphosphat 0,1 g, freie Phosphorsäure 0,05 g.

*Sirupus Chinae.* J. Hendrik[3]) giebt nachstehende Vorschrift: Aus 3 Th. Extractum Chinae liquidum de Vrij (s. S. 512), 4 Th.

1) Pharm. Ztg. 1895, 252. 2) Bollet. Chim. Pharm. 1895. 481.
3) Annal. d. Pharm. 1895. 204.

Aqua destillata, 13 Th. Saccharum wird bei Wasserbadwärme ein Sirup bereitet.

*Sirup. Ferri jodati* lässt sich ex tempore nach folgender Vorschrift im West. Drugg. bereiten: 2,9 g Jod werden mit 75 g destillirten Wassers in eine Flasche gegeben und nach und nach in kleinen Portionen 0,9 g Ferr. reductum hinzugefügt. Der Zusatz von Eisen muss sehr vorsichtig geschehen und stets das Verschwinden der durch die Erwärmung entstandenen violetten Dämpfe abgewartet werden, ehe man eine neue Portion einträgt. Ist die Reaction beendet, also eine grüne Flüssigkeit entstanden, so fügt man noch einen geringen Ueberschuss an Eisen zu, damit jede Oxydation während des Filtrirens vermieden wird. Man filtrirt die Eisenjodürlösung in 220 g kochend heissen Sirupus simplex und setzt der Mischung noch 0,6 g Citronensäure (in concentrirter Lösung) zu. Die Citronensäure soll das spätere Abscheiden von freiem Jod verhindern.

Eine Vorschrift zu *haltbarem Jodeisensaft*, welche zwar den Angaben des D. A.-B. nicht entspricht, aber doch — wenn sie sich in der Praxis bewähren sollte — recht gut für unsere Verhältnisse umgearbeitet werden kann, ist die folgende: 4,5 g Jod werden mit 2 g Eisenpulver und dem nöthigen Wasser zu Eisenjodür zusammengerieben, das Ganze filtrirt und mit destillirtem Wasser auf 17 g ergänzt. Diesen 17 g fügt man noch hinzu: Glycerin 15, Sirup. simpl. 15 und Citronensäurelösung (1 : 10) 3. Das Gemisch, welches ungefähr einem Sirup. ferri jodati dupl. entspricht, wird in hellen Flaschen am Lichte aufbewahrt und soll sich ausserordentlich lange unverändert halten [1]).

Neuere Mittheilungen über *Sirupus ferri jodati* machte Kubel [2]). Derselbe benutzt zur Herstellung des Eisenjodürs nicht eine Schale, sondern eine Kochflasche und filtrirt die frisch bereitete Lösung nicht, sondern er bringt den Inhalt der Flasche, entgegen den Angaben des D. A.-B., unfiltrirt zu dem abgewogenen Sir. simplex, spült nach bis das Gesammtgewicht 1002 beträgt (bei Verarbeitung von 41 J und 12 Fe) und schüttelt um. Der trübe Saft wird einige Zeit absetzen lassen und auf ein trockenes, gut verdecktes Filter gebracht. Die Filtration geht leicht vor sich und ergiebt einen klaren, beinahe farblosen Saft. Kubel vermeidet auf diese Weise die Filtration und die dadurch sehr leicht bedingte Oxydation des frisch gebildeten Eisenjodürs und hat stets einen vorschriftsmässigen, lange haltbaren Sirup. ferri jodati erhalten. Das specifische Gewicht desselben bestimmte er im Mittel zu 1,306. Den Gehalt an Jod ermittelte er auf folgende Weise: 20 g des Sirups werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt in ein 100 cc-Kölbchen gebracht und 1 g reines trockenes Natriumcarbonat zugesetzt. Man lässt die Mischung unter öfterem Umschütteln stehen, bis durch eine Tüpfelprobe kein Eisen mehr in derselben nachzuweisen ist. Dann wird bis zur Marke aufge-

1) Annal. d. Pharm. 1895. No. 4. 2) Apoth. Ztg. 1895. 389.

füllt und nach dem Umschütttеln durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas filtrirt. In 25 cc des farblosen Filtrates (= 5 g des Sirups) wird nach Verdünnen mit etwa gleichviel Wasser das Jod mittelst Silberlösung titrirt. Zur besseren Erkennung des Endpunctes empfiehlt Kubel, kurz vor Eintritt der vollständigen Fällung 2 Tropfen Kaliumchromatlösung zuzusetzen, also ungefähr nachdem man 15 cc Silberlösung hat zufliessen lassen. Auch der Zusatz einer Flüssigkeit, die basisches Magnesiumacetat enthält, wie Verf. dieselbe zur Prüfung von Aq. amygdal. am. empfohlen habe, bis die Mischung an Farbe einer dünnen Milch gleicht, bewirkt, dass man das Ende der Fällung leichter erkennt. Die verbrauchten cc der Silberlösung schwankten nach einigen Vorversuchen zwischen 16,1 und 16,3, im Mittel 16,2 cc, diese mit 0,31 multiplicirt, geben direct den Gehalt des Sir. ferr. jod. an Eisenjodür in Procenten (16,2 × 0,31 = 5,02). 1 cc der Silberlösung entspricht 0,0155 g Eisenjodür, 16,2 = 0,251 g in 5 g Sir., 100 g desselben enthielten demnach 5,02 g Eisenjodür. — Sollte der Sir. ferr. jod. Chloride enthalten, so findet man dieselben auf die Weise, wie bei der Prüfung des Jodkaliums angegeben ist. 25 cc der eisenfreien Flüssigkeit werden mit Ammoniak versetzt, 17 cc Silberlösung zugefügt, vom Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt, es darf keine Ausscheidung von Chlorsilber stattfinden. Bei einer Prüfung des Sir. ferr. j. hätte man hiernach zu verlangen, dass in der chlor- und eisenfreien Lösung von 5 g desselben zur Fällung des Jods nicht weniger als 16 cc Silberlösung nöthig sind.

*Sirupus ferri jodati* wird von Em. Bourquelot[1]) besprochen. Im Allgemeinen wird der Jodeisensirup durch Zufügen von Sirupus simplex zu einer wässrigen Lösung von Jodeisen dargestellt, nur die franz. Pharmakopöe verwendet statt des einfachen Zuckersirups eine Mischung von Gummisirup mit solchem von Orangeblüthen. Einige Pharmakopöen schreiben hinsichtlich der Bereitung des Jodeisens vor, das Jod in kleinen Mengen einer Mischung von Eisenfeilspähnen mit Wasser zuzufügen, während andere empfehlen, das Eisen einer Mischung von Jod und Wasser beizugeben. Sehr variiren die Pharmakopöen hinsichtlich ihres Gehaltes an Jodeisen:

| | | |
|---|---|---|
| griechische | Pharmakopöe | 0,052 % |
| französische | " | 0,500 " |
| belgische | " | 0,520 " |
| italienische | " | 0.610 " |
| spanische | " | 0,670 " |
| schweizerische | " | 1,000 " |
| deutsche | " | 5,000 " |
| russische | " | 5,000 " |
| österreichische | " | 5,082 " |
| englische | " | 5,700 " |
| dänische | " | 10,000 " |
| nordamerikanische | " | 10.000 " |
| ungarische | " | 12,200 " |
| holländische | " | 20,000 " |

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895. No. 4. 170.

Der griechische Sirup ist darnach 385 mal weniger wirksam, als der holländische. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass selbst in benachbarten Ländern, wie z. B. in Frankreich und Deutschland noch solche Differenzen sind, dass der deutsche Jodeisensirup 10 mal stärker ist, als der französische. Bekanntlich wird der anfänglich grüne Jodeisensirup rasch gelblich. Die Ursachen dieser Veränderung sind noch nicht genau ermittelt. Im Allgemeinen schreibt man sie der Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu und glaubt, dass sich eine Verbindung von Eisenoxydul mit Jodeisen und ein Eisenperjodid nach bekannten Gleichungen bilde. Andrerseits huldigt man auch der Annahme, dass die Farbveränderung von einem Gehalte des Zuckers an Ultramarin herrühre, auch schreibt man sie der Absorption einer kleinen Menge Ammoniak zu. Indes spricht der Umstand, dass ein kleiner Zusatz von Citronensäure (0,2 pro Mille) die Veränderung verhindert, dafür, dass wir es mit einer atmosphärischen Oxydation zu thun haben. Es bildet sich eine kleine Menge invertirter Zucker, der als Reductionsmittel dient und eine Oxydation verhindert. — Um den Gehalt an Jodeisen zu bestimmen, versetzt man zuerst ein bekanntes Gewicht Sirup mit einem Ueberschuss von Silbernitrat und bestimmt man das überschüssige Silber vermittelst einer titrirten Lösung von Rhodanammonium unter Zufügung von verdünnter Salpetersäure und etwas Eisenammonalaun als Indicator.

Schoepp[1]) macht darauf aufmerksam, dass seit dem Jahre 1889 der nach der Vorschrift der Pharmacopoea Nederlandica angefertigte Sirup nicht mehr wie oben angegeben ein 20 — sondern nur ein 5 %iger sei, und dass der nach dieser Vorschrift bereitete Sirup sich, dem Sonnenlichte ausgesetzt, selbst in angebrochenen Flaschen sehr lange unverändert aufbewahren lässt. Die Vorschrift lautet: In eine Mischung von 2 Th. Eisenpulver und 8 Th. Wasser werden 4,1 Th. Jod in kleinen Mengen eingetragen, die entstandene Lösung von Jodeisen in 80 Theilen Sirup. simpl., erhalten durch Eindicken von 90 Th. des offic. Sirups filtrirt, und zwar so dass der Trichter in den Sirup hineinragt, dann wird das Filter mit kleinen Mengen Wasser nachgewaschen, bis das Gewicht des Ganzen 100 Th. beträgt. Auf Gehalt wird geprüft, indem 5 g Sirup mit einer Lösung von Quecksilberchlorid (2,185 = 100) solange versetzt werden, bis der entstandene rothe Niederschlag durch Umschütteln nicht mehr verschwindet. Es müssen hierzu 4,8 bis 5 cc Quecksilberchloridlösung erforderlich sein.

*Sirupus Kreosoti sine sapore.* G. Vulpius[2]) theilt das Verfahren zur Selbstbereitung des neuerdings von Dresden aus in den Handel gelangenden Kreosotsaftes mit. Zur Herstellung von 100 Theilen mit 10 % Kreosotgehalt reibt man 3,5 Theile gebrannter Magnesia mit 10 Theilen Kreosot zusammen und überlässt die alle paar Stunden einige Augenblicke durchzuarbeitende

1) Apoth. Ztg. 1895, 754. 2) Südd. Apoth. Ztg. 1895. 106.

Mischung im übrigen wohlbedeckt mehrere Tage sich selbst, worauf man den Inhalt der Reibschale nach und nach mit einer Mischung aus 16,5 Theilen Pfefferminzwasser und 70 Theilen weissen Sirups auf das feinste anreibt. Geruch und Geschmack sind nicht stärker, als bei der Handelswaare und können noch weiter verdeckt werden durch Zusatz von 10 Tropfen Pfefferminzspiritus. Der Kreosotsaft ist vor dem Gebrauch gut umzuschütteln. Eine vollständige Bindung des Kreosots ist im Kreosotsafte nicht gegeben, denn mittelst Petroleumbenzin lassen sich 8 % seines Kreosotgehaltes durch Ausschütteln gewinnen, und zwar zeigt das so gewonnene Kreosot einen unangenehmen Geruch, weil das Guajakol wahrscheinlich von der Magnesia am besten gebunden wird, während die unangenehm riechenden Theile des Kreosots (Kreosol, Kresole, Xylenole) in die Ausschüttungsflüssigkeit übergehen. — Ein anderes, zwar nicht schneller, aber noch bequemer zum Ziele führendes Verfahren besteht darin, dass man in einem Glase die oben bezeichnete Gewichtsmenge Magnesia mit dem Pfefferminzwasser durchfeuchtet, den Sirup zugiebt und kräftig schüttelt, was in Zwischenräumen von mehreren Stunden zu wiederholen ist. Nach Ablauf von zwei Tagen findet man die Mischung so dick geworden, dass sie nicht mehr fliesst. Sie muss dann durch energisches Schütteln oder durch Rühren mit einem Stabe wieder dünnflüssig gemacht werden, worauf ein späteres Wiederfestwerden nicht mehr einzutreten pflegt. Im Gegentheil wird die Mischung von Tag zu Tag etwas dünner, bleibt aber gleichmässig und setzt nur sehr langsam oder gar nicht ab.

*Sirupus Liquiritiae aromaticus* 1). Cort. Cinnamom. ceylan. 20, Rhiz. Zingiberis 12, Caryophyllor 8, Nuc. moschatae 3, Extract. Liquiritiae 50, Sacchar. 750. Die grob gepulverten Drogen werden mit etwas Alkohol befeuchtet, gemischt und in einem bedeckten Gefässe 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann füllt man das Gemenge in einen Percolator und giebt nach und nach reinen Alkohol darauf, bis man 100 cc Colatur erhalten hat. Diese Colatur wird sorgfältig mit dem Zucker vermischt und die Mischung zur Verdampfung des Alkohols an einen mässig warmen Ort gestellt. Der Percolator wird weiterhin mit Wasser beschickt, bis man 500 cc Colatur erhalten hat. In dieser löst man das Extract. Liquiritiae und den mittlerweile fast trocknen aromatisirten Zucker, lässt das Ganze einmal aufkochen und ergänzt nach dem Coliren auf 1000 g.

*Sirupus Rhei.* Bourquelot 2) giebt folgende *Identitätsreaction* an: Mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, giebt die ätherische Lösung nach dem Verdampfen einen Rückstand, der sich mit Ammoniak roth färbt.

Einen hellen und klaren *Sirupus Rubi Idaei* bereitet Hölzlin 3)

1) Amer. Drugg. durch Pharm. Ztg. 1895, 439. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Ser. 6, I. 361. 3) Pharm. Ztg. 1895, No. 68.

nach folgender Vorschrift: Die zerdrückten Beeren werden zwei Tage unter häufigem Umrühren stehen gelassen und sodann gepresst. Die erhaltene Flüssigkeit versetzt man mit 2 % Zucker und stellt sie in eine Flasche mit engem Hals acht Tage bei Seite unter Einhaltung der Zimmertemperatur. Die Filtration durch Papier geht jetzt leicht von statten; man verwende jedoch lieber mehrere Filter, als dass man die Arbeit des Filtrirens lange hinzieht. In dem Filtrat wird die vorgeschriebene Menge Zucker und zwar sogen. Krystallraffinade unter Aufkochen und Abschäumen gelöst. Der fertige Saft wird durchgeseiht. Verf. empfiehlt zu allen pharmaceutischen Präparaten, welche mit Zucker zu bereiten sind, namentlich aber zu Sirupen, diese Krystallraffinade zu verwenden, welche ultramarinfrei ist und sich klarer löst als die gewöhnliche Raffinade. Als Seihetücher verwendet er die von Vomacka empfohlenen.

Zur Darstellung eines *haltbaren und klaren Sirup. Rubi Idaei* wurde noch folgende Vorschrift angegeben: Die Himbeeren werden vollständig zerquetscht bis zur vollständigen Gährung unter öfterem Umrühren stehen lassen und abgepresst. Der trüben Flüssigkeit wird zum besseren Absetzen pro Liter 5—10 g abgerahmte Milch zugesetzt und nun so lange stehen gelassen, bis sich eine Probe ordentlich filtriren lässt. Läuft das Erste noch trübe durch, so giesst man es wieder auf das Filter zurück. Spitzbeutel aus Filz sind dem Filtrirpapier vorzuziehen. Der Sirup sollte womöglich mit ultramarinfreiem Zucker gekocht werden. Sehr gut lässt sich der reine Succus aufheben, wenn man denselben bei $1^1/_2$—2 Atmosphären Druck mit Kohlensäure imprägnirt. In nasskalten Jahrgängen ist der Succus schwer hell zu bekommen [1]).

*Sirupus Senegae.* An Stelle unseres mit weingeisthaltigem Wasser darzustellenden Senegasirups, welcher zwar lange Zeit unverändert haltbar ist, die wirksamen Bestandtheile der Droge aber nur unvollkommen enthält, empfiehlt Stainier [2]) eine Lösung von 5 g alkoholischem Extract. Senegae in 50 g Spiritus dilutus und 995 g Sirupus simplex. Nach vollständiger Lösung des Extractes wird das Ganze bis zu 1000 g eingedampft. In derselben Weise sollen auch alle anderen zur Zeit mit wässrigen Auszügen hergestellten Säfte haltbar und wirksam darzustellen sein.

Ad. Kopp [3]) in Strassburg bringt einen *automatischen Filtrirapparat zur Darstellung auf kaltem Wege von Sirupus simplex, Mucilago Gummi arab. u. s. w.* in den Handel; auch für Sirupus Rubi Idaei und andere Fruchtsäfte soll der Apparat einen grossen Vortheil bieten, indem der Succus nicht filtrirt zu werden braucht, sondern man sofort nach der Gährung auf kaltem Wege einen viel aromatischeren und schön gefärbten Saft erhalten kann,

1) Pharm. Ztg. 1895. 2) Journ. de Pharm. de Liège durch Pharm. Ztg. 1895, 523. 3) Pharm. Ztg. 1895, 231 (Abbildg.).

da die weitere Zersetzung und Abscheidung des Farbstoffes vermieden wird.

Auf demselben Princip beruht der in Frankreich von der Firma Dethan in Paris in den Handel gebrachte *Saccharolyseur*. Zur Zeit ist noch nicht bewiesen, dass auf diese Weise hergestellter Sirup und Gummischleim in Bezug auf seine Dichte den Anforderungen des D. A.-B. entspricht. Wenn sich aber dann erst die Bestimmung des spec. Gewichtes und die Vornahme der Verdünnung nothwendig macht, so dürfte die Umständlichkeit dieser Bereitungsweise und der Anschaffungspreis des Apparates in keinem Verhältniss zu den Vorzügen des erhaltenen Productes stehen. Mucilago dürfte auch in den grössten Geschäften nicht in solchem Umfange benöthigt werden, dass eine continuirliche Herstellung desselben empfehlenswerth sein könnte und auf kaltem Wege bereiteter Sirupus simplex ist nur in Frankreich und Spanien officinell.

Zum Nachweise, ob ein *Sirupus Violarum* echt ist oder nachgemacht, empfiehlt Vorbrugg[1]) einen Zusatz von Natriumbicarbonat und Liquor ammon. anis. Der echte Saft färbt sich mit diesen Mitteln grün, der künstliche mehr oder weniger braun.

*Sirupus Zingiberis.* Technau[2]) giebt folgende Vorschrift: Das zerkleinerte Rhizom befreit man von dem staubfeinen Pulver, colirt den Ausgang unter Nachspülen ohne zu pressen, kocht denselben auf und filtrirt ihn. Das Filtrat schüttelt man mit Talcum an, lässt es mehrere Tage unter öfterem starken Schütteln stehen und filtrirt wiederum; hierauf kocht man die Flüssigkeit zum zweiten Male und giebt jetzt erst den Zucker in Stücken langsam hinzu.

*Mel rosatum.* Bourquelot[3]) giebt folgende *Identitätsreaction* an. 5 cc Rosenhonig und 5 cc Wasser schüttelt man mit 10 cc Aether aus, giesst den Aether ab, fügt 2 cc Wasser und 1 Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung hinzu. Nach dem Schütteln ist die wässerige Schicht dunkelschwarz gefärbt durch den Gerbstoffgehalt der Rosenblätter.

*Rosenhonig* giebt bekanntlich schon bald nach seiner Bereitung Ausscheidungen von Traubenzucker. Touflet[4]) empfiehlt deshalb folgende auf der Methode der französischen Pharmakopöe fussende Vorschrift zu einem Präparat, welches diesen Uebelstand nicht zeigen soll. 50 Th. frisch getrocknete und gepulverte Rosenblätter werden mit 150 Th. Alkohol von 30° ausgezogen; von dem Filtrat wird der Alkohol abdestillirt, bis 80 Th. in der Destillirblase zurückbleiben; diesen setzt man 160 Th. Honig, 68 Th. Zucker zu und kocht auf. (Die belgische und niederländische Pharmakopöe setzen auch Zucker zu. Aus ähnlicher Veranlassung schreibt das Deutsche Arzneibuch einen Zusatz von Glycerin zum Rosenhonig vor.

1) durch Pharm. Ztg. 1895, 506. 2) Pharm. Ztg. 1895.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Ser. 6. I. 361.
4) Monit. de Pharm. durch Pharm. Centralh. 1895, 307.

*Oxymel Scillae.* Der (vom Arzneibuch nicht vorgeschriebene) Gehalt des Meerzwiebelessigs an Essigsäure wird von E. Dieterich[1]) zu 0,73—0,85 % angegeben.

## Species.

*Species laxantes.* Unter Beibehaltung der vom D. A.-B. vorgeschriebenen Bestandtheile und Mengenverhältnisse wird von der Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches vorgeschlagen, statt die Sennesblätter, wie das D. A.-B. vorschreibt, den gequetschten Anis und Fenchel mit den Lösungen von Kaliumtartrat und Weinsäure zu behandeln. In einem auf diese Weise bereiteten Thee bemerkt man keine missfarbig gewordenen oder zu Klumpen zusammengeklebten Sennesblätter. Die gequetschten Früchte saugen die Lösungen leicht auf und trocknen in kurzer Zeit vollständig.

## Spiritus.

*Spiritus camphoratus.* Da der Kampherspiritus Seitens der Apotheker häufig fertig gekauft wird, die Handelspräparate aber nicht immer der Vorschrift des Arzneibuchs entsprechen, so ist von der Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches folgendes Prüfungsverfahren vorgeschlagen worden:

„Lässt man zu 10 g Kampherspiritus von 15° aus einer Bürette Wasser von der gleichen Temperatur fliessen, so sollen bis zur beginnenden, dauernden Ausscheidung des Kamphers mindestens 4,6 cc und höchstens 5,3 cc Wasser erforderlich sein“.

Nach diesem Prüfungsverfahren ist zwar eben so wenig wie nach anderen bekannt gewordenen, umständlicheren Methoden der Kamphergehalt genau zu bestimmen, es lässt sich aber nach demselben, in Verbindung mit der Bestimmung des specifischen Gewichts, auf schnelle und einfache Weise ermitteln, ob eine über 5—10 % hinausgehende Verminderung des Kamphers und ebenso eine Vermehrung des Wassers stattgefunden hat. Nothwendig ist allerdings eine sorgfältige Berücksichtigung der vorgeschriebenen Temperatur.

*Spiritus Cochleariae.* In derselben Commission ist angeregt worden, dieses wenig gebrauchte Präparat aus dem D. A.-B. zu streichen.

Zur Darstellung von *Spiritus saponatus* wird von O. R.[4]) an Stelle des jetzt vom D. A.-B. vorgeschriebenen Verfahrens eine andere Methode empfohlen und zwar diejenige der Pharmakopöecommission des D. Ap.-V.: In einer Glasflasche mit Glasstöpsel lässt man das Gemisch aus Oel, Kalilauge und den vierten Theil der vorgeschriebenen Weingeistmenge unter recht häufigem Umschütteln stehen, bis die Mischung gleichmässig klar geworden ist. Man wird dabei beobachten, dass sich in den ersten zwei

1) Helfenb. Annal. 1895. 2) Apoth. Ztg. 1895, 563.
3) ebenda. 4) ebenda 640.

Tagen die obenauf schwimmende Oelschicht nur wenig vermindert; dann aber nimmt sie sehr schnell ab und ist gewöhnlich schon am 4. Tage vollkommen verschwunden. Nachdem man sich durch Lösen einer kleinen Probe in Wasser von der vollständigen Verseifung des Oeles überzeugt hat, wird der Rest des Weingeistes und das nöthige Wasser hinzugesetzt und das Ganze filtrirt. — Bei dieser Methode werden erstens die Verluste an Spiritus, welche das vom D. A.-B. vorgeschriebene Kochen der Ingredienzien mit sich bringt, vermieden und andererseits auch die sehr oft beobachteten explosionsartigen Dampfentwicklungen im Kolben, durch welche der Arbeitende, wenn er nicht vorher Bimstein- oder Glasstücken in die Masse geworfen hatte, sehr leicht gefährdet werden kann.

### Suppositoria.

*Glycerinum saponatum.* L. H. B.[1]) machte den Vorschlag, eine bei Wasserbadwärme hergestellte Lösung von 8 Th. medicinischer Seife in 92 Th. Glycerin, welche er mit dem Namen „Glycerinum saponatum" belegt, als Ersatz der Glycerinklystiere und auch als Grundlage für Suppositorien mit medicinischen Zusätzen aller Art an Stelle von Cacaoöl zu verwenden. — E. B. S.[2]) bemerkt dazu, dass sich dieses wegen seines hohen Glyceringehalts als Abführmittel wirkende Präparat nicht als Ersatz für Cacaoöl zu Suppositorien, denen Arzneistoffe zugesetzt sind, eignet.

Eine *Suppositorienpresse* wurde Ph. H. Schürer[3]) in Prag gesetzlich geschützt.

Zum *Verpacken von Suppositorien*, sowohl für den Einzelverbrauch, wie für den Grosshandel, verwendet E. Gibbs[4]) Glasröhrchen, in welche die Suppositorien gerade hineinpassen und in welchen sie sicher und leicht zu transportiren sind.

*Suppositorien* bereitet man, besonders im heissen Sommer, wenn weder eine Gussform, noch das nöthige Eis zum Abkühlen derselben vorhanden ist, am besten aus folgender Masse: Ol. Cacao in filis 7 g, Gummi arab. pulv. 2 g, Ol. Amygdalar. q. s. ad suppos. No. X. Ausgerollt wird diese Masse, wenn nöthig, mit etwas Amylum[5]).

An Stelle der bekannten Mischung von Gelatine, Wasser und Glycerin, welche oftmals klebrige und unbrauchbare Suppositorien liefert, empfiehlt Lomüller[6]) eine *Suppositorienmasse aus Agar-Agar*, welche in folgender Weise hergestellt wird: Klein zerschnittene Agar-Agar 10 werden durch Erwärmen mit 200 destillirtem Wasser zu einer weichen, pastenartigen Masse aufgelöst. Dieser Lösung fügt man unter stetem Rühren 200 Glycerin zu, seiht die Mischung durch und versetzt sie schliesslich in noch warmem Zustande mit den entweder concentrirt gelösten oder

1) Apoth. Ztg 1895, 397. 2) ebenda 416. 3) Pharm. Ztg 1895, 735 (Abbildg.). 4) Amer. Drugg. durch Pharm. Ztg 1895 (Abbildg.). 5) Südd. Apoth. Ztg. 6) L'Union pharm. 1895, 197.

sehr fein pulverisirten Medicamenten. Die so dargestellten Suppositorien sind halbdurchsichtig und etwas fester als die mittels Gelatine dargestellten. Sie lassen sich sehr leicht von den Capseln oder aus den Formen loslösen und lassen fast niemals Theilchen an den Gefässwandungen kleben.

*Suppositorien mit Agar-Agar* stellt Fr. G. Ryan[1]) nach folgender Vorschrift her: Er wäscht erst 5 g Agar-Agar mit kaltem Wasser, lässt möglichst gut abtropfen, presst ab und giebt dann soviel Wasser hinzu, dass die Gesammtmenge 45 g beträgt. Nach Hinzufügen von 150 g Glycerin wird das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich das Agar-Agar gelöst hat. Dann colirt man die Flüssigkeit und lässt sie erkalten. Die so erhaltene, sehr widerstandsfähige Masse wird zur Incorporirung löslicher Medicamente auf dem Wasserbade geschmolzen und giebt Suppositorien, welche sich leicht von der Form loslösen lassen und von den Aerzten (vorausgesetzt, dass das Glycerin nicht contraindicirt ist) gern verschrieben werden.

In der Handelswaare von *Ol. Cacao in filis* ist *Seife* von gleicher Form, Gestalt und Aussehen beobachtet worden. Eine Mischung von Seife und Cacaoöl mag allerdings eine zu Suppositorien besonders leicht zu verarbeitende Masse geben, aber ihre Anwesenheit wird doch nicht immer erwünscht sein, wo mit reinem Cacaoöl gearbeitet werden soll[2]).

## Tincturae.

Versuche, welche J. Latsche[3]) zur *Bereitung von Tincturen mittels Percolation und Maceration* anstellte, führten zu folgenden Ergebnissen:

| | spec. Gew. | Trockenrückstand. |
|---|---|---|
| Tinct. Arnicae durch Percolation bereitet . . | 0,91 | 1,96 % |
| Tinct. Arnicae durch Maceration bereitet . . | 0,90 | 1,55 „ |
| Tinct. Valerianae durch Percolation bereitet . | 0,915 | 4,71 „ |
| Tinct. Valerianae durch Maceration bereitet . | 0,915 | 4,70 „ |

Bei Tinct. Valerianae ist, entgegen den anderen Beispielen, durch Anwendung des Percolators kein besseres Resultat erzielt worden, aber auch kein schlechteres, so dass man immerhin sagen darf, dass die Versuche Latsche's in Bezug auf die Tincturen zu Gunsten des Percolationsverfahrens sprechen (s. auch unter Extracta).

Auch Schnabel[4]) ist beim Vergleich der *Percolationsmethode* mit der Methode des D. A.-B. zu dem Schlusse gekommen, dass erstere die bessere ist. Er bestimmte in den unter gleichen Verhältnissen aus der gleichen Droge hergestellten Tincturen nur specifisches Gewicht und Trockenrückstand; letzteren aus 25 g der Tinctur durch vorsichtiges Eindampfen und Trocknen bei

1) Amer. pharm. Journ. durch Pharm. Ztg 1895, 849. 2) Apoth. Ztg 1895, No. 22. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 483.
4) Pharm. Ztg 1895, 611.

100°, bis der Unterschied zwischen 2 Wägungen nicht mehr als 5 mg betrug; letztere Menge stellt ½—1 % des Trockenrückstandes dar, kann also für practische Bestimmungen ruhig vernachlässigt werden. Er erhielt bei

| | spec. Gew. | Trockenrückst. |
|---|---|---|
| Tinct. Chinae comp. . . . . | | |
| a) macerirt . . . . . . . . | 0,9137 | 4,8 % |
| b) percolirt . . . . . . . | 0,9187 | 7,0 „ |
| Dieterich giebt an . . . . . | 0,910—0,921 | 4,63—7,01 % |
| Vulpius . . . . . . . . . . | 0,91 —0,92 | 4,6 —6,4 „ |
| Tinct. Valerian. | | |
| a) macerirt . . . . . . . . | 0,8944 | 1,4 % |
| b) percolirt . . . . . . . . | 0,8988 | 2,6 „ |
| nach Dieterich . . . . . . . | 0,906—0,908 | 3,36—4,20 % |
| nach Vulpius . . . . . . . . | 0,91 —0,920 | 4—5 „ |

Zu diesen bedeutenden Unterschieden, namentlich bezüglich des Trockenrückstandes bemerkt Schnabel, dass er Kathe'sches Rad. Valerian. contus. pro tinct. verwendete. Ausserdem hebt er hervor, dass die percolirte 8 Tage alte Tinctur dunkler war, als eine, die nahezu ein halbes Jahr auf der Wurzel gestanden hatte.

Durch die offenbar der Percolation günstigen Ergebnisse wurde er veranlasst, eine *Tinctura amara* zu bereiten durch fortgesetzte Percolation bis auf das Gewicht des verwendeten Weingeistes. Die Vergleichszahlen waren folgende:

| | spec. Gew. | Trockenrückst. |
|---|---|---|
| a) macerirt . . . . . . . | 0,9137 | 4,3 % |
| b) percolirt . . . . . . . | 0,917 | 6,12 „ |
| c) percolirt mit Nachlauf . | 0,914 | 5,2 „ |
| Dieterich . . . . . . . . . | 0,913—0,918 | 4,60—5,94 % |
| Vulpius . . . . . . . . . . | 0,905—0,920 | 4,50—5,8 „ |

Tinct. chinae comp. gab bei einem späteren Versuch percolirt 6,16 % Trockenrückstand, mit Nachlauf percolirt 5,87 %.

Verfasser schliesst aus den angegebenen Versuchen, dass die Percolationsmethode gehaltreichere Tincturen erzielen lässt, als die althergebrachte Bereitungsweise der Pharmakopöe.

Ueber die *Stärke der Handelsmuster von alkaloïdischen Tincturen* berichten E. H. Farr und R. Wright[1]). Die Arbeit wurde unternommen, um festzustellen, welches Menstruum am besten geeignet erscheine, die Drogen völlig auszuziehen, und wie man am besten die in den Tincturen enthaltenen Alkaloïde und deren Menge ermittle und für welche Fälle es wünschenswerth sei, eine alkaloïdische Standardisation der Droge vorzuschreiben. Zu diesem Behufe dienten Muster der verschiedenartigsten Provenienzen aus allen Theilen Grossbritanniens. Die Prüfung der spec. Gewichte ergab keine wesentlichen Unterschiede von den Zahlen, die Verf. bei der Bereitung nach der officinellen Methode erzielten. Das Extract wurde durch Verdampfen von 10 cc Tinctur in einer Porcellanschale mit flachem Boden und Austrocknen bei 212° F. bis zu einem constanten Gewicht erhalten. Es ergab sich ein gewaltiger Unterschied im Alkaloïdgehalt, einige Tincturen waren

1) Chem. and Drugg. 1895, 189.

2—3mal so stark, als andere und es war dies sogar mit solchen Präparaten der Fall, die aus standardisirten Drogen bereitet werden, wie China- und Opiumtinctur. Bei den verschiedenen Strychnostincturen wurde auffallender Weise der von der Brit. Pharm. vorgeschriebene Alkaloïdgehalt in keinem einzigen Falle überschritten, einzelne hatten einen weit geringeren Gehalt. Die Coniumtinctur erwies sich in fast allen Fällen ganz werthlos, nur in einem Falle schien sie thatsächlich, wie vorgeschrieben, aus der getrockneten grünen Frucht bereitet zu sein.

John Barclay[1]) hat sich der Aufgabe unterzogen, *Tincturen verschiedenen Alters auf ihren Extractgehalt zu untersuchen*, und zwar erstreckte sich die Prüfung auf Tincturen (natürlich nach der British Pharmacopoeia bereitete), welche zwischen 26 und 167 Tage lang gelagert hatten. Sieben derselben hatten an Extractgehalt eingebüsst, nämlich Orangen-, Colombo-, zusammengesetzte China-, Fingerhut-, zusammengesetzte Enzian-, Bilsenkraut- und starke Ingwertinctur; letztere hatte in 167 Tagen 26 % und Bilsenkrauttinctur in 78 Tagen 14 % ihres ursprünglichen Extractivstoffgehaltes eingebüsst. Acht andere Tincturen hingegen hatten an Extractstoff zugenommen, nämlich Arnica, zusammengesetzte Cardamom-, Catechu-, Gelsemium-, Myrrhen-, Opium-, Rhabarber- und Baldriantinctur. Unter diesen hatte Myrrhentinctur in 106 Tagen um 34 % und Rhabarbertinctur in 64 Tagen 27 % an Gehalt zugenommen. Während also bei den erstgenannten Tincturen die Menge des verdunsteten Spiritus derjenigen der am Boden abgesetzten Extractmenge nicht die Waagschale hielt, war dies bei den letztgenannten umgekehrt in zu reichem Maasse der Fall.

Eine einfache *Methode zur Alkoholbestimmung in Tincturen u. s. w.* veröffentlichte Barker-Smith[2]). Er benutzt zur Schätzung, denn von einer exacten Bestimmung kann hierbei nicht im Entferntesten die Rede sein, die Temperaturerhöhung, welche jederzeit bei der Mischung von Alkohol mit Wasser zu beobachten ist, und hat auf Grund eingehender Versuche eine ausführliche Tabelle aufgestellt. Allerdings können nur Mischungen in Frage kommen, welche mehr als 10 % Alkohol enthalten, da bei einem geringeren Gehalt die Temperaturunterschiede zu wenig hervortretend sind, als dass man danach schätzen bezw. berechnen könnte. Auch giebt der Autor selbst zu, dass Differenzen bis zu 5 % leicht möglich sind, so dass das Verfahren wohl für den Likörfabrikanten brauchbar sein mag oder gewissermaassen als Vorprüfung, zur Verallgemeinerung aber nicht empfohlen werden kann. Barker-Smith lässt die zu untersuchenden Flüssigkeiten zu gleichen Theilen mit Wasser von gleicher Temperatur in einem graduirten Cylinder mischen, während einer oder zweier Sekunden kräftig umschütteln, wobei die Erwärmung durch die Hand zu vermeiden

1) Chem. and Drugg. 1895, 274. 2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1895, April.

ist, und dann sofort mittels eines empfindlichen, für diesen Zweck besonders construirten Thermometers die Temperaturerhöhung feststellen. Im Allgemeinen sollen je 8 cc zu einem Versuche genügen. Je grössere Mengen man aber nimmt, um so genauer soll das Resultat ausfallen. Aus der Tabelle, welche auf Grund von Mischungen von je 8 cc aufgestellt worden ist, entnehmen wir folgende Angaben:

| Temperaturerhöhung von: | entspricht einem Alkoholgehalt in Volumenprocenten von: |
|---|---|
| 0,076° F. | 1—2% |
| 0,76 ° „ | 10 „ |
| 1,74 ° „ | 20 „ |
| 2,90 ° „ | 30 „ |
| 7,0 ° „ | 50 „ |
| 10,5 ° „ | 75 „ |
| 12,6 ° „ | 90 „ |
| 13,86 ° „ | 99 „ |

*Tinctura Aloës composita.* Bourquelot[1]) giebt folgende *Identitätsreaction* an: Man schüttelt 5 cc davon und 2,5 cc Wasser mit 20 cc Aether aus und giesst 5 cc der ätherischen Lösung mit 2 cc Wasser in ein Reagensglas, fügt 2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt. Die wässerige Flüssigkeit wird dann kirschroth, während die Aetherschicht schwach braun bleibt. Die Reaction beruht auf der Einwirkung des Ammoniaks auf das Aloïn der Aloë und die Chrysophansäure des Rhabarbers.

*Tinctura Cantharidini*, welche von Liebreich[2]) zur innerlichen Anwendung des Cantharidins empfohlen wird, wird folgendermaassen hergestellt: man löse genau 0,1 g reines Cantharidin in 500 cc Tinct. cort. Aurant., und zwar verfährt man dabei am besten so, dass man das Cantharidin in einem Halbliterkolben in ca. 300 g der Tinctur bei mässiger Wärme auflöst und nach dem Abkühlen bis zu 500 cc auffüllt. Die Lösung muss klar sein. Zum Gebrauche werden je nach dem Falle $^1/_{10}$ bis 1 cc der Lösung in ein kleines Glas voll Wasser gegossen und am besten noch etwas Wasser nachgetrunken. Diese Tinctura Cantharidini (nicht zu verwechseln mit Tinct. Cantharidum) darf den Patienten nicht in die Hand gegeben werden, sondern ist nur „zu Händen des Arztes" zu dispensiren.

*Tinctura Chinae.* Man erhält nach Davis[3]) eine alkaloïdreichere Tinctur, wenn man zum Ausziehen der Chinarinde mit Glycerin versetzten Weingeist verwendet. Verfasser gebrauchte 70volumprocentigen Weingeist mit einem Zusatz von 10 % Glycerin. Der Alkaloïdgehalt der verarbeiteten Rinde wurde nach der Vorschrift der Brit. Pharmakopoe, der Gehalt der Tincturen nach dem Gewichte bestimmt. Die Rinde war vor dem Ausziehen in feines Pulver gebracht. Das spec. Gewicht der Tincturen schwankte von 0,921—0,964. Der mittlere Gehalt der Rinde aus 14 Be-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Ser. 6, I, 361. 2) Therap. Monatsh. 1895, 166. 3) Brit. and Colon. Drugg. 1895, 125.

stimmungen betrug 5,542 % Gesammtalkaloïde, der Alkaloïdgehalt der lediglich aus Weingeist bereiteten Chinatinctur 1,14 %, der der aus glycerinhaltigem Weingeist bereiteten Tinctur 1,17 %. Der mittlere Alkaloïdgehalt des aus der einfachen Weingeisttinctur bereiteten Extractes stellte sich auf 6,62 %, der aus der glycerinhaltigen Tinctur auf 6,74 %. Diese mittleren Ziffern sind aus je 14 Untersuchungen berechnet.

*Tinctura Colchici.* Bourquelot[1]) giebt folgende Identitätsreaction an: 5 cc Tinctur werden mit 2,5 cc destillirtem Wasser versetzt und mit 10 cc Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand giebt mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine dunkelbraune Färbung, welche mit Spuren von Salpetersäure eine violettrothe rasch verschwindende Färbung (Colchicinreaction) giebt.

*Tinctura Euphrasiae* stellt Süss[2]) wie folgt dar: Man sammelt im Juli-August das blühende Kraut von Euphr. officin., zerkleinert dasselbe in frischem Zustande recht fein und macerirt nach Uebergiessen mit 2 Th. Spirit. dilut. (70—80 %) 14 Tage lang bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln des gut verschlossenen Gefässes.

*Tinctura Ferri chlorati aetherea.* Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt, unter Beibehaltung der Bereitungs-Vorschrift, vor, an die Eigenschaften folgende Forderungen zu stellen:

Eine klare, gelbe Flüssigkeit von ätherischem Geruche und brennendem, zugleich eisenartigem Geschmacke, welche in 100 Theilen 1 Theil Eisen enthalte. Spec. Gewicht 0,849—0,853. Die Tinctur wird, mit Wasser verdünnt, sowohl durch Kaliumferrocyanid- als auch durch Kaliumferricyanidlösung blau, durch Ammoniakflüssigkeit schmutzig grün bis braun und durch Silbernitratlösung weiss gefällt.

Schüttelt man 10 cc der Tinctur mit 10 cc Kaliumacetatlösung, so müssen sich in der Ruhe 4 cc ätherische Flüssigkeit abscheiden.

Begründung: Das spec. Gewicht dieser Tinctur ist im Arzneibuche zu niedrig angegeben, dasselbe beträgt 0,849—0,851 und dürfte mit Rücksicht auf das nothwendige, zeitweilige Oeffnen der Flaschen bis 0,853 zu normiren sein. — Die Farbe des durch Ammoniakflüssigkeit in der verdünnten Tinctur erzeugten Niederschlages ist abhängig von dem geringeren oder grösseren Gehalte an Ferrichlorid und schwankt von schmutzig grün bis braun. — Die Menge des aus einem Gemisch von 10 cc Tinctur und 10 cc Kaliumacetatlösung abgeschiedenen Aethers beträgt reichlich 4 cc, nicht 3 cc, wie das Arzneibuch angiebt.

*Tinctura Jodi.* Einen billigen *Apparat zur Bereitung von Jodtinctur* kann man sich nach Cousinne[4]) selbst folgendermaassen herstellen. Man nimmt ein weithalsiges Glas, welches man mit Spiritus so weit füllt, dass ein aufgesetzter Trichter mit

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Ser. 6, I, 361. 2) Pharm. Ztg 1895, No. 68. 3) Apoth. Ztg. 1895, 563.
4) Annal. de Pharm. 1895, 166.

kurzer Röhre mit den Seitenwänden noch in denselben taucht. Versieht man nun die Wand des Trichters mit Hülfe der Glasfeile mit einem kleinen Loch und verschliesst man die Trichteröffnung mit einer Glaskugel, so braucht man nur das Jod auf die Glaskugel zu schütten und den Trichter mit einer Glasplatte zu bedecken, um bei ruhigem Stehenlassen einen schnellen und selbstthätigen Apparat (nach bekanntem Princip) zur Bereitung von Jodtinctur zu haben.

Ueber den *Einfluss des Lichtes, der Zeit und der Reinheit des Alkohols auf die Beständigkeit der Jodtinctur* hat Popiel[1]) Versuche angestellt und gefunden, dass das Aufbewahren der Jodtinctur im Dunkeln zwecklos ist. Die Zersetzungsproducte, welche sich in derselben eventuell bilden könnten, werden durch das Tageslicht wiederum unter Abscheidung von freiem Jod zerlegt (Jodwasserstoff, Jodoform, Jodäthyl),, sodass das Tageslicht gewissermaassen regenerirend einwirkt. — Die Zeit beeinflusst die Jodtinctur, wenn nicht ohnedies Gründe zu deren Zersetzung vorhanden sind, nur sehr langsam und unbedeutend. Selbst nach zwei Monaten war dieselbe noch in vollständig vorschriftsmässigem Zustande. — Schneller und intensiver geht die Zersetzung der Jodtinctur vor sich, wenn unreiner Alkohol verarbeitet wird. Besonders ein Gehalt an Fuselöl bewirkt sehr bald eine merkliche Veränderung des Präparates, während dieselbe um so später und um so spärlicher eintritt, je reiner der zur Lösung des Jods angewendete Spiritus gewesen ist. — Hieran anschliessend macht Andres darauf aufmerksam, dass auf die Güte der Jodtinctur die Temperatur beim Lösen des Jods in Alkohol einen bedeutenden Einfluss hat. Bei einer Temperatur von 25—35° erhält man eine physiologisch sehr stark wirkende „brennende" Jodtinctur, wobei auch ihre Constanz in der Zusammensetzung beim Aufbewahren erhöht wird.

*Tinctura Moschi venalis.* Zur Herstellung einer *Moschustinctur für Parfümeriezwecke* giebt M. Hauer in seinem Handbuche „Fabrication der Parfümeriewaaren" folgende Vorschrift. 2,5 Th. Moschus mit Beutel oder 2 Th. Moschus ohne Beutel und 2 Th. Zuckerpulver werden in einer Flasche mit 10 Th. kochenden Wassers, worin man 0,3 Th. Natriumcarbonat aufgelöst hat, übergossen und einen Tag stehen gelassen. Hierauf werden 35 Th. Spiritus zugesetzt, 14 Tage macerirt und dann filtrirt.

*Tinctura Rhei vinosa.* Das Klären dieser Tinctur beschleunigt E. Dieterich[2]) dadurch, dass er den weinigen Auszug mit Talcum pulv. versetzt (auf 1 kg 10—20 g), gut durchschüttelt und einige Tage absetzen lässt. Die trübenden Substanzen werden durch den Speckstein stark beschwert und fallen in Folge dessen rasch zu Boden. Das Filtrat ist blank, eine Erneuerung des Filters macht sich, je nach der Menge des Auszuges, selten nothwendig.

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895. 2) durch Pharm. Ztg. 1895, 776.

*Tinctura Strychni.* Bourquelot[1]) giebt folgende *Identitätsreaction* an: Man giebt 10—12 Tropfen davon, dann 3 Tropfen Schwefelsäure (1 : 3 verdünnt) in ein Porcellanschälchen und verdampft vorsichtig zur Trockne. Dabei entsteht an den von der Tinctur benetzten Seitenwänden eine schöne rothviolette Färbung, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Loganin, ein dem Arbutin nahestehendes Glykosid, hervorgerufen wird.

**Unguenta.**

Zur *Verhinderung des Ranzigwerdens von Salben und Pomaden* empfiehlt sich nach der Rundschau der Zusatz einiger Tropfen Salpeteräther oder einer concentrirten Lösung von Natriumthiosulfat.

Ueber die *antibacterielle Wirkung der Salben, mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Constituentien auf den Desinfectionswerth* hat E. Breslauer[2]) eingehende Untersuchungen angestellt. Verfasser resumirt sich zum Schluss dahin: 1. Den Desinfectionsmittel in irgend einer Form enthaltenden Salben ist eine mehr oder weniger grosse antibacterielle Wirkung zuzuschreiben. 2. Die Wahl des Constituens ist für den Werth einer Salbe von der höchsten Wichtigkeit. Allen gebräuchlichen Salbenconstituentien ist das Lanolin und das Unguentum leniens an antiseptischer Kraft überlegen.

*Myronin* ist eine von Richard Eggert[3]) zusammengesetzte *Salbengrundlage.* Die Bestandtheile derselben sind Seife, Carnaubawachs (von Copernicia cerifera) und Doeglingthran (das Fett von Hyperoodon bidens und H. rostratus — Doeglingoder Entenwal). Die Verwendung des Doeglingthranes beruht darauf, dass derselbe eine hervorragende Eigenschaft, die thierische Haut zu durchdringen, besitzt und schwierig ranzig wird. Zur Herstellung des Myronins wird Stearinsäure bei Gegenwart von Carnaubawachs mit so viel stark verdünnter Kaliumcarbonatlösung, als zur genauen Sättigung erforderlich ist, erhitzt. Das Gemenge von Seife und Carnaubawachs besitzt eine dicke, sirupartige Consistenz; die Menge des zuzufügenden Doeglingthranes wird nach dem gewünschten Geschmeidigkeitsgrade bemessen und das Ganze durch maschinelle Vorrichtung zur gleichmässigen Salbe gemischt. Der Wassergehalt ist auf 12,5 % bemessen, kann aber nach Bedarf erhöht oder erniedrigt werden.

Das *Resorbin* charakterisirt Ledermann[4]) als eine mit Hülfe bekannter technischer Vorrichtungen hergestellte Fettemulsion, welche aus Mandelöl, Wachs und einem minimalen Gelatine- und Seifenzusatz als Bindemitteln besteht und der aus Gründen der besseren Haltbarkeit und zur Verbesserung der sonst etwas butter-

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, I, 361. 2) Zeitschr. f. Hyg. XX, Heft 2; Pharm. Ztg. 1895, 643. 3) Dermat. Zeitschr. Bd. II, Heft 2; Apoth. Ztg. 1895, 81; Pharm. Ztg. 1895, 145. 4) Berl. Klin. Wochenschr. 1895, No. 12.

ähnlichen Consistenz noch Lanolin in geringer Menge zugefügt ist. Seine therapeutische Verwendbarkeit beruht auf seiner Eigenschaft als Kühlsalbe in Folge des Wassergehaltes der Emulsion und auf seiner Fähigkeit, leicht ohne besonders starke Massage in die Haut einzudringen und dadurch auch Arzneikörpern den Eintritt in die Haut und in den Körper zu erleichtern. Nicht verwendbar ist es in Folge seines Wassergehaltes bei allen Affectionen, welche selbst mit starker Flüssigkeitsabsonderung einhergehen. Als Decksalbe hat es sich ohne Zusatz consistenterer Fette wie Lanolin nicht bewährt.

Zur *Darstellung von Resorbin* giebt Fassati[1]) eine Vorschrift. In einer Schale löst man $2^1/_2$ Th. fein geschabte, reinste Seife auf dem Wasserbade in 5 Th. destillirtem Wasser und fügt die noch warme homogene Masse zu einer Schmelze aus 20 Th. Oleum Amygd. dulc. und je 5 Th. Lanolin und Cera flava. Durch allmählichen Zusatz von 22—25 Th. warmen Wassers bereitet man dann eine Emulsion. Die fertige Masse kann mit einer spirituösen Lösung von Cumarin parfümirt werden.

G. Kottmayer[2]) bemühte sich die Herstellungsweise der Klever'schen Präparate zu ergründen. *Vasogen* ist ein mit ca. 25 % Ammoniakgas verseifter Oelsäure versetztes Vaselin. Eine Oxydation des Vaselins oder ein Gehalt an freiem Sauerstoff liege in dem Vasogen (Vaselinum oxygenatum) nicht vor. Dem fertigen Vasogen lassen sich Arzneimittel nicht incorporiren, sondern dies muss bei seiner Bereitung geschehen und zwar in der Weise, dass in die fertige Mischung des Vaselins, der Oelsäure und der zu incorporirenden Substanz gasförmiges Ammoniak eingeleitet wird, wobei binnen wenigen Minuten die Oelsäure verseift und das Entstehen einer homogenen Mischung bewirkt ist.

Als *Ersatz für Vasogen* schlägt Buwa[3]) eine Salbengrundlage vor, welche man auf folgende Weise darstellen kann: 20 Th. Vaselin werden mit 1 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,200) in einer Schale innig gemengt und auf freiem Feuer unter Umrühren so lange erhitzt, bis keine saure Reaction mehr zu erkennen ist. Darauf wird das Gemisch colirt, erkalten lassen und schliesslich 1 Th. 20 %ig. Ammoniak zugefügt. Der Zusatz des vorgeschriebenen Ammoniaks bewirkt die Aufnahmefähigkeit des Körpers für Wasser oder wässrige Lösungen. Mit Wasser bildet derselbe eine hellbraune haltbare Emulsion, welcher man unter Umständen noch weitere Zusätze machen kann. Kottmayer[4]) hat die Zweckmässigkeit der beschriebenen Darstellungsweise geprüft, aber keine befriedigenden Resultate erhalten können.

*Unguentum Caseïni* ist eine neue von Unna[5]) eingeführte *Salbengrundlage*, welche an der Oberfläche rasch eintrocknen und

---

1) Pharm. Post 1895, No. 45. 2) durch Pharm. Ztg. 1895, 226.
3) Pharm. Post 1895, No. 24. 4) ebenda.
5) Monatsh. f. pract. Dermat. 1895, 301; Deutsch. Med. Ztg. 1895, No. 19; Apoth. Ztg. 1895, 216; Pharm. Centralh. 1895, 223.

somit die stärkere Wirkung der Salbe mit der Annehmlichkeit der Firnisse verbinden soll. Dasselbe besteht aus einem Caseïnfirniss, welcher auf 2 Th. Caseïn 1 Th. Glycerin enthält und mit 3 Th. Vaselin quasi emulgirt ist. Die Lösung des Caseïns in dem hierzu verwendeten Caseïnfirniss, den Unna von Troplowitz (in Firma Beiersdorf) herstellen lässt, wird nicht wie früher durch Ammoniak oder Borax bewirkt, sondern durch Alkalien in einem Verhältniss, wie es in der Milch vorliegt (4:1). Es genügen 3 % des Caseïngewichtes an fixen Alkalien, um eine permanente Emulsion von einer neutralen Reaction zu erzeugen. Die Mischung verträgt die Procedur des Sterilisirens, ohne dass der Fettkörper sich wieder abscheidet. Um eine nachträgliche Zersetzung des Alkalicaseïnats zu verhindern, wird der Salbenbasis eine geringe Menge Zinkoxyd und Carbolsäure zugesetzt. Auf der Haut verrieben trocknet das Unguentum Caseïni sehr schnell zu einer sehr elastischen, glatten Schicht ein; andererseits wird ihm in Anbetracht seines hohen Fettgehaltes auch eine bedeutende Tiefewirkung zugesprochen. Das Unna'sche Ungt. Caseïni besteht aus Caseïn 14, Vaselin 21, Glycerin 7, Zinkoxyd 0,5, Benzoë 0,5 (anfänglich wurde Acid. carbol. 0,5 zugesetzt), Alkalien 0,43 und Wasser q. s. ad 100. — Kalksalze und alle Säuren, auch organische, heben bei irgendwie höherem Procentgehalt die Eigenschaft der Caseïnsalbe, eine Decke zu bilden, auf, weil das Caseïn durch die genannten Stoffe ausgefällt wird. Salicylsäure kann nur zu 1 % in die Caseïnsalbe Aufnahme finden; schwach saure Substanzen wie die verschiedenen Theersorten und Balsame können nur bis zu 20 % damit vermischt werden. Bei Theer thut man gut, dessen sauren Charakter durch einen Zusatz von Sapo kalinus abzuschwächen (z. B. 4 Th. Theer und 1 Th. Kaliseife). Alkalien, alkalische Salze (z. B. Kaliseife), ferner auffallenderweise auch Ichthyolammonium wirken auf die Caseïnsalbe verdickend ein, so dass bei ihrem Gebrauch, wenn nicht schwache Säuren wie Theer diese Wirkung aufheben, zweckmässig die Menge des Caseïns vermindert wird. Umgekehrt wirken Resorcin, Pyrogallol verflüssigend auf die Caseïnsalbe, ohne deren nachträgliche Erstarrung auf der Haut aufzuheben. Pulverförmige, neutrale Substanzen, wie Zinkoxyd, Jodoform, Dermatol, Chrysarobin, Schwefel, weisser Präcipitat bis zu 20 % lassen sich unter Hinzugabe von eben so viel Vaselin ohne Weiteres mit der Caseïnsalbe verreiben; die Mischungen liefern rasch trocknende Decken. Mit metallischem Quecksilber kann man eine $33^1/_3$ %ig. Salbe herstellen, ohne dass sich das Quecksilber zu Boden senkt. Rothes und gelbes Quecksilberoxyd lassen sich in beliebigem Procentsatze der Caseïnsalbe beimischen; nach längerem Stehen tritt jedoch in solchen Salben eine graue Verfärbung (Quecksilberoxydul oder Schwefelquecksilber?) auf. Sublimat kann bis zu 1 % beigemischt werden, ohne dass Wochen lang eine Zersetzung bemerkbar wird. Die Caseïnsalbe mit Zinkoxyd, mit Ichthyol, mit Perubalsam, besonders aber mit Theer, und zwar in hervorragender Weise mit Oleum lithanthracis, wirkt

äusserst juckstillend. Unna ist der Ansicht, dass die Caseïnsalbe als Hautdecke auch da mit Erfolg wird Anwendung finden können, wo es sich um eine gegen Bestrahlung sehr empfindliche Haut handelt, z. B. zur Verhütung des Verbrennens der Haut auf Gletschern und auf der See, als Schutz gegen Sommersprossen etc. Ebenso ist die entsprechend gefärbte Caseïnsalbe als unschädlicher Ersatz der Toilette-(Theater-)schminken anwendbar.

Zur *Conservirung von Unguentum Caseïni* wurde von Troplowitz[1]) empfohlen, dieselbe nach dem Oeffnen der Blechdose in ein weithalsiges Glasstöpselgefäss zu füllen und zur Verhinderung des Luftzutrittes mit einer dünnen Schicht von Paraffinum liquidum zu übergiessen, welches vor jeder Dispensation durch Abgiessen möglichst zu entfernen ist.

*Herstellung trocknender Salben (Unguentum Caseïni).* D. R.-P. 79113 für Oskar Troplowitz (P. Beiersdorff & Co.) in Hamburg. Auf bekannte Weise gereinigtes, getrocknetes und zerkleinertes Caseïn wird in wässrigem Ammoniak, das mit gleichem Theil Glycerin versetzt ist, gelöst. Nachdem die Lösung bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht worden ist, giebt sie, in geeigneter Weise mit Fetten gemischt, Emulsionen, die, als Salben auf die Haut gestrichen, nach kurzer Zeit eine trocknende, elastische, kühlende Decke bilden.

*Adeps benzoïnatus durus.* Als Salbengrundlage von grösserer Härte als sie das gewöhnliche Benzoëfett zeigt, z. B. für heisse Gegenden und für Mischungen mit flüssigen Substanzen, wie ätherischen Oelen, Kreosot etc., empfiehlt Gerrard[2]) 1 Th. gelbes Wachs mit 9 Th. Benzoëfett zusammenzuschmelzen. Des Aussehens der Mischung wegen etwa weisses Wachs zu verwenden, widerräth Gerrard aus bekannten Gründen.

*Aïrolsalben.* Wie J. Fahm im Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte mittheilt, giebt das Aïrol, welches sich durch Wasser, auch schon an feuchter Luft zersetzt, wobei sich ein noch basischeres Wismuthoxyjodidgallat abscheidet, mit wenig Wasser und Glycerin eine ziemlich haltbare Emulsion und mit Vaselin und wasserfreiem Fett haltbare Salben.

*Aristolsalben* stellt man nach Fageardie[3]) am besten mit Adeps benzoïnatus, Lanolin oder Ceratum cetacei (ohne ätherisches Oel) dar. Mit diesen Mitteln hält sich das Aristol längere Zeit unzersetzt. Auch Vaselin lässt sich verwenden, doch giebt dasselbe keine homogene Mischung mit Aristol. Auf jeden Fall zu vermeiden ist die Anwendung von Aristolglycerinsalben. Letztere zeigen nach dem Verfasser schon nach wenigen Stunden deutliche Jodabspaltung aus dem Dithymoldijodid, welches sich mit Ungt. Glycerini sehr schnell zersetzt.

Zur Darstellung von haltbarem *Unguentum Cantharidum* empfiehlt Golard[4]) folgende einfache Methode: Man digerirt 2 Th.

1) Pharm. Centralh. 1895, 709. 2) Chem. and Drugg.; durch Pharm. Centralh. 1895, 338. 3) Bull. Comm. 1895, XI.
4) Journ. de Pharm. de Liège; durch Pharm. Ztg. 1895, 577.

frisch pulverisirter Canthariden mit 8 Th. Olivenöl unter öfterem Umschütteln 4 Stunden lang in einem geschlossenen Gefässe im Dampfbade, presst ab und filtrirt. Von dem so erhaltenen Oele mischt man in bekannter Weise unter Vermeidung übermässiger Erhitzung 6 Th. mit 4 Th. weissem Wachs und rührt bis zum Erkalten. Die so erhaltene Salbe kann, da das Oel lange Zeit unverändert haltbar ist, in Apotheken, wo Ungt. Cantharidum selten gebraucht wird, jederzeit mit Leichtigkeit ex tempore dargestellt werden.

*Unguentum Chloroformii.* In Frankreich ist eine Chloroformsalbe nach folgender Vorschrift officinell: Chloroform 10, Cerae alb. 5, Adip. 85. Die Ranzidität des Wachses und des Fettes und die damit verbundene Entstehung organischer Säuren haben nach Crouzel's[1]) Erfahrungen nicht nur eine theilweise Zersetzung des Chloroforms, sondern in einigen Fällen die vollständige Unbrauchbarkeit der Salbe bewirkt. Er ersetzt desshalb beide Körper durch Paraffin und Vaselin. Das bei mässiger Wärme geschmolzene Paraffin (5 g) wird der ebenfalls erwärmten Vaseline (85 g) — bei uns Ungt. Paraffini — zugefügt und der gleichmässigen, halb erkalteten Masse unter flottem Rühren nach und nach das Chloroform (10 g) beigemischt. Die fertige Salbe bewahrt man in einem hermetisch verschliessbaren Gefässe auf. Sie soll sich beliebig lange vollständig unverändert halten und dürfte an Stelle des Ol. Chloroformii auch in Deutschland Interesse erwecken.

*Unguentum diachylon.* Man hat, um die Haltbarkeit der Salbe zu erhöhen, an Stelle von Ol. Olivar. die Anwendung von Ricinusöl empfohlen, doch ist dies wegen der reizenden Eigenschaften der letzteren bedenklich. Maerker[2]) ersetzte die Hälfte des Olivenöles durch Vaselin. alb. american. und erhielt auf solche Weise eine lange Zeit haltbare Salbe. Ausserdem macht derselbe darauf aufmerksam, dass man weder verzinnte noch kupferne Kessel in Anwendung bringen darf. Am besten eignen sich Porcellanschalen oder gut emaillirte Eisenschalen. — Keil[3]) verwendete an Stelle des Oeles Paraffinum liquidum und erhielt ebenfalls ein sehr haltbares Präparat. (Wir sind der Meinung, dass man zu der Substitution des Olivenöles durch Mineralöle nicht berechtigt ist. Letztere stehen in Bezug auf ihre therapeutische Verwendbarkeit dem Pflanzenöle ganz bedeutend nach und werden in manchen Fällen die Wirksamkeit der Salbe beeinträchtigen. Es wäre wünschenswerth, dass man ohne eine solche Substitution zum Ziele gelangte. Pharm. Ztg.)

Eine neue *fettfreie Bleisalbe* beschreibt A. Gawalowski[4]). Anlässlich von Versuchen über Löslichkeit des Bleizuckers in Glycerin hat derselbe festgestellt, dass ersterer in Glycerin ausserordentlich leicht löslich ist, dass aber beim allmählichen Erkalten

1) L'Union pharm. 1895. 2) Pharm. Ztg. 1895, 671.
3) ebenda 688. 4) Pharm. Post 1895, 566.

dieser Lösungen ein Bleisalz in spiessigen, stark lichtbrechenden Nadeln auskrystallisirt. Unterbricht man diese Krystallisation, indem man die dicke, zum Theil auskrystallisirte Lösung bis zum völligen Erkalten in einer Schale verreibt, so erhält man eine talgähnliche, jedoch in Wasser lösliche Salbe, welche, auf die Haut gebracht, durch die Körperwärme schnell schmilzt und leicht in die Haut eindringt. Da das Präparat nach einigen Wochen stets krystallinisch wird, so muss es ex tempore frisch dargestellt werden. Zuska empfiehlt für das Präparat die Bezeichnung *Sebum Plumbi* = *Bleitalg* und glaubt demselben für die Wundbehandlung eine gewisse Bedeutung zusprechen zu müssen.

*Unguentum Hydrargyri cinereum.* Die mit Vaselin bereitete graue Quecksilbersalbe soll keine Schmerzen verursachen. Es muss jedoch nach Ansicht der Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches der Entscheidung der Aerzte überlassen bleiben, ob ein Ersatz der animalischen Fette durch Vaselin bei dieser Salbe angezeigt erscheint.

Eine neue Vorschrift zur *Darstellung von Ungt. Hydrargyri cinereum* bezieht sich zwar nicht auf unsere officinelle Salbe, dürfte aber zur Bereitung der Handverkaufssalbe, ihrer scheinbaren Bequemlichkeit wegen, zu versuchen sein: Man löse Ferr. sesquichlorat. 50 g in Aq. fontis 250 g. Diese Lösung beutele man mit Mercurius vivus 3 kg so lange in einer Flasche um, bis eine Paste entstanden ist ($^1/_4$ Stunde lang). Dann wasche man 10—16 Mal das Eisen wieder heraus (durch Abziehen mit einem Glasheber). Das Quecksilber bleibt noch immer als Pasta und durch das Auswaschen mit Wasser ist jede Spur von Eisen entfernt. Nun vermenge (verreibe) man eine kleinere Menge von Ungt. simpl. mit dieser Pasta (24 Stunden) und gebe zum Schlusse die ganze Menge dazu. Diese Salbe ist selbst unter der Lupe als innigst vermengt zu erkennen[2]).

*Unguentum Kalii jodati.* v. Ciechanski[3]) fügt dem Schmalz die Lösung von Kal. jodat. und Natr. thiosulfuric. heiss hinzu und erhält auf diese Weise ein haltbares Präparat. — Süss räth von diesem Verfahren ab, weil er fürchtet, dass sich Jodkalium als feiner Sand ausscheidet und unter Umständen die Hautflächen ritzt. Er empfiehlt die Anwendung nur selbstausgelassenen, frischen Fettes und chemisch reinen Jodkaliums. — Von anderer Seite wird ein geringer Zusatz von Kal. carbonic. empfohlen und darauf aufmerksam gemacht, dass auch grosse Temperaturschwankungen das Verderben der Salbe beschleunigen können. — Eine haltbare Salbe wird auch erhalten, wenn man die Salze nur bis zur vollständigen Lösung erwärmt und die warme Lösung dem vollkommen frischen, selbst ausgelassenen Fette zumischt.

*Unguentum leniens (Cold-cream)* bereitet Rouillion[4]) nach folgender Vorschrift: Man schmilzt 540 Th. Vaselin. alb., 120 Th.

---

1) Apoth.-Ztg. 1895, 564. 2) Pharm. Post 1895, No. 15.
3) Pharm. Ztg. 1895, 725. 802. 4) durch Pharm. Ztg. 1895, 802.

Cetaceum und 30 Th. weisses Wachs auf dem Wasserbade und fügt dieser warmen Mischung 15 Th. einer Lösung von Benzinseife und 240 Th. Wasser zu. Das Ganze kann beliebig gefärbt werden. Die Benzinseifenlösung, welche dem Cold-cream unbegrenzte Haltbarkeit gewähren soll, ist eine gesättigte wässrige Lösung von venetischer Seife, welche durch Schütteln mit überschüssigem Benzin zu einer Emulsion verwandelt wurde. Vor dem Gebrauche lässt man das etwa über der Emulsion stehende Benzin abdunsten.

*Unguentum Paraffini.* Es wird von der Commission des Deutschen Apothekervereins [1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches vorgeschlagen, das Umrühren der zusammengeschmolzenen Bestandtheile bis zum völligen Erkalten der Salbe vorzuschreiben, da dieses hier besonders wichtig ist.

Ueber *gehärtete Paraffinsalbe* schreibt Gerber [2]): Bei allen Salben, welche mit Vaselin bereitet werden, verlangt die British pharmacopoeia, dass dasselbe vorher mit Paraffin gehärtet werde, je nach der Consistenz und Menge der weiteren Bestandtheile. Bei Unguentum Acidi borici sind 4 Th. Vaselin und 2 Th. Paraffin vorgeschrieben; auf diese Weise erhält man ein wunderschönes, schneeweisses, creamartiges Unguentum boricum. Auf dieselbe Weise, also mit 2 Th. Vaselin und 1 Th. Paraffin, bereitet man ein sehr schönes Unguentum Zinci. Als Paraffin darf nicht das gewöhnliche durchscheinende, sondern nur die feinste wachsartig aussehende Waare angewandt werden. Martindale giebt zur Herstellung der Salben mit Vaselin folgende drei Unguenta Paraffini an:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Paraffin (Schmelzp. 135—140°) | 5 | 5 | 5 |
| Weisses Vaselin . . . . . . | 5 | 10 | 15 |

Consistenz Nr. I entspricht der Vorschrift von Lister. Diese Consistenz eignet sich vorzüglich zur Herstellung der Unna'schen Salbenmulle. Nr. II entspricht der Consistenz des Schweinefettes, kann daher mit Vortheil da angewandt werden, wo früher Adeps vorgeschrieben war. Nr. III kommt in denjenigen Fällen, wo Nr. II zu hart und gewöhnliches Vaselin zu weich ist, vorzüglich zu Statten. Ein grosser Vortheil dieses gehärteten Vaselins ist der Umstand, dass, wenn auch das gewöhnliche deutsche Unguentum Paraffini als „Vaselin" zur Bereitung verwendet wird, niemals flüssige Ausscheidungen stattfinden.

*Unguentum Plumbi tannici.* Um eine haltbare und homogene Salbe darzustellen, empfiehlt Arvid Blomquist [3]) das Vermischen des gut ausgewaschenen und möglichst vom Waschwasser befreiten Bleitannolniederschlags mit qu. s. Glycerin und Abdampfen bis zur richtigen Consistenz.

*Unguentum Populi.* Bourquelot [4]) giebt folgende *Identitäts-*

1) Apoth.-Ztg. 1895, 564. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895. 3) Nordisk pharm. Tidskr. 1895.
4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Ser. 6, I, 361.

*reaction* an. Man schmilzt 3—4 g Salbe in 10 cc 90%ig. Alkohol, schüttelt und lässt erkalten. Die hellgrüne alkoholische Lösung versetzt man mit 2 Tropfen Natronlauge, wodurch sofort eine charakteristische Gelbfärbung entsteht, welche durch das Chrysin hervorgerufen wird.

Die von Conradi in Bad Elgersburg construirte *Salbenbüchse mit emporschraubbarem Boden*, gestattet, der Büchse Salbe zu entnehmen, ohne sie öffnen zu müssen [1]).

Die Vorzüge der mit *Zaponlack überzogenen Celluloiddeckel für Salbenbüchsen* wurden von A. Schneider [2]) hervorgehoben.

*Massir- und Salbkugel* D. R.-P. No. 79255 für Elisabeth Schaefer in Hamburg.

Eine neue *Salbenmühle* hat A. Zembsch in Wiesbaden construirt [3]).

Mit dem Namen *Suppositeur* wird ein kleines Instrument bezeichnet, welches zur Einführung von *Arzneimitteln in Salbenform* in natürliche Körperhöhlen bestimmt ist [4]). Den Suppositeur fertigt die Firma Kühne, Sievers & Neumann in Köln a. Rh., Hohestrasse 103.

Der *Tubenfüllapparat* von E. Reckmann [5]) in Trier ist durch D. R. M. 38846 geschützt und eignet sich zur Füllung jeder Salbe ob hart oder weich — Zahnpasta, Crême u. s. w.

Zur Füllung von Ceraten, Creams u. s. w. in die neuerdings so beliebten Zinntuben hat die Firma Schantz & Junghans in Wien I einen neuen *Tubenfüllapparat* construirt. Der Apparat kostet in Oesterreich 7 fl. [6]).

*Inunctor, Salbenreiber;* ein Instrument zum Verreiben von — in erster Linie differenten — Salben auf, resp. in die Haut des Menschen. Von Aug. Heidenhain in Berlin [7]).

## Vina.

*Vinum camphoratum.* Für dieses Präparat wurde eine mit Xereswein herzustellende und beim Gebrauch mit Weisswein zu verdünnende concentrirte Form in Vorschlag gebracht. Dieser Vorschlag hat jedoch in der Commission des Deutschen Apothekervereins [8]) zur Bearbeitung des Arzneibuches keine Mehrheit erhalten. Das Präparat kann, wo es selten verordnet wird, auch leicht für den jedesmaligen Gebrauch angefertigt werden.

*Vinum Condurango.* An Stelle der vom D. A.-B. vorgeschriebenen fein zerschnittenen Condurangorinde wird von derselben Commission [9]) vorgeschlagen, dieselbe grob gepulvert in Anwendung zu ziehen, da sie schwer ausziehbar ist.

*Vinum Ipecacuanhae.* Es wird von derselben Commission [10])

---

1) Apoth.-Ztg. 1895, 180 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 232 (Abbildg.).
2) Pharm. Centralh. 1895, 215. 3) Apoth. Ztg. 1895, 885 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1895, 728 (Abbildg.). 4) Apoth. Ztg. 1895, 552 (Abbildg.). 5) Pharm. Ztg. 1895, 147. 521; Pharm. Centralh. 1895, 112; Apoth. Ztg. 1895, 145. 6) Pharm. Ztg. 1895, 444.
7) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, 327; Apoth. Ztg. 1895, No. 42.
8) Apoth. Ztg. 1895, 564. 9) ebenda. 10) ebenda.

vorgeschlagen, an Stelle dieses selten verordneten Präparates, welches sich zudem nicht gut hält, Tinctura Ipecacuanhae in das D. A.-B. aufzunehmen.

*Vinum Kreosoti Bouchardat* hat nach der Südd. Apoth.-Ztg. folgende Zusammensetzung: 6 g Kreosoti, 15 g Tincturae Gentianae, 125 g Spiritus, 360 g Vini rubri.

*Vinum Peptoni.* Nach E. Dieterich's Manual erhält man den Peptonwein durch Digeriren von 5 g Pepton (sicc.) mit 95 g Malagawein; nach mehrtägigem Stehenlassen ist zu filtriren. Lässt man die Digestion unter wiederholtem Umschütteln drei Tage andauern, so ergiebt sich ein Filtrat, welches ein wenig heller als Pepsinwein gefärbt erscheint; das Pepton reisst den meisten Farbstoff des Malagaweins mit nieder. Auf dem Filter verbleibt nach dem Trocknen ein geringer, braungefärbter Rückstand. Der Peptonwein schäumt sehr stark, beim Erhitzen wie auch nach Zusatz von Essigsäure darf er sich nicht trüben, trübt sich aber in der Kälte, welche Trübung durch Erwärmen wieder aufgehoben wird. Ein Gemisch aus 1 cc Peptonwein und 20 cc Wasser zeigt nach Hinzufügen von zwei Tropfen gelblich fluorescirender Eosinlösung (1 %) eine carmoisinrothe Färbung, während der Dichroismus der Eosinlösung bestehen bleibt, eine charakteristische Reaction des Peptons [1]).

## Verbandgegenstände.

Ueber die *Eigenschaften der hydrophilen Charpiewatte und die Merkmale zur Erkenntnis derselben* hat C. Bührer [2]) Beobachtungen und Erfahrungen mitgetheilt. In erster Linie handelt es sich bei der Charpiewatte um die grösstmögliche Aufsaugekraft, sodann darum, dass die Aufsaugung in möglichst wenig Zeit erfolgt. Dies zu untersuchen, dienen in einem weiten Gefässe genau abgewogene Quantitäten Wasser, in welche ein ebenfalls genau abgewogenes (etwa $^1/_7$ oder $^1/_8$ der Wassermenge) Quantum Watte eingelegt wird; nach bestimmter Zeit wird die Watte mit dem anhaftenden Wasser abgewogen, eventuell auch das zurückbleibende Wasser zur Controlle. Zum Vergleich wird nach demselben Verfahren mit Watte anderer Provenienz verfahren; auch ist es angezeigt, diese Versuche einigemal zu wiederholen und dabei die jeweilige hygrometrische Beschaffenheit der Atmosphäre und die Wassertemperatur zu berücksichtigen. Zur Bestimmung der Schnelligkeit der Aufsaugung werden auf einer ziemlich grossen Wasserfläche dünn vertheilte kleine Flocken horizontal aufgelegt und zwar, bei Controllversuchen verschiedener Fabrikate, gleichzeitig. Da eine gute Qualität fast blitzartig untersinkt, so sind Versuchsreihen nothwendig, und ist grösste Sorgfalt auf die gleichmässige Auszupfung der Flocken und auf gleiche Grösse derselben zu legen. Das Zusammenballen in Kugeln ist

1) Pharm. Ztg. 1895, 776.
2) Schweiz. Wochenschr. für Chem. und Pharm. 1895, No. 37.

ganz verkehrt, da je nach dem grösseren oder geringeren Grad der Festigkeit solcher Ballen ganz widersprechende Resultate erlangt werden. Das rasche Einsinken kann jedoch auch andere Ursachen als die Reinheit der Watte haben. Die Resultate der Versuche des Einsinkens müssten sich daher mit denjenigen der Wasserabsorption decken. — Ueber die Farbe der hydrophilen Charpiewatte bestehen noch irrige und widersprechende Ansichten; es sei hier nur kurz bemerkt, dass der Grad der Weisse noch lange kein Criterium der Qualität bildet, denn es werden für andere Zwecke sehr schöne weisse Watten hergestellt, die keineswegs hydrophil sind, und es giebt andererseits gut aufsaugende Charpiewatten, deren Farbe zu wünschen lässt. — Die Forderung, dass die Watte in Bindenform einen ziemlich starken Zug aushalte, ohne zu reissen, und dass sie sich durch ihre Elasticität zu Compressen in Wundhöhlen eigne, bedingen eine langfaserige Baumwolle, die nicht durch viele Maschinen oder zu stark ätzende Lauge geschwächt ist. Vergleiche in dieser Richtung sind leicht möglich, und man wird bald finden, dass kurze und schwache Fasern zusammensinken und einen filzartigen Anschein bekommen, wenn sie einige Zeit von anderen Gegenständen etwelchen Druck erlitten, während kräftige gesunde Baumwollfasern ihre Elasticität fortdauernd bewahren. Es liegt aber auf der Hand, dass man mit solch elastischer Watte auch eine verhältnismässig grössere Fläche decken kann, dass sie, wie man sagt, ausgiebiger ist, was ein grosser Vortheil einer guten hydrophilen Charpiewatte ist. Fabrikate, die aus kurzen billigen Fasern hergestellt sind und natürlich auch billiger auf den Markt kommen, genügen den oben gestellten Anforderungen nicht und sollten von keinem Apotheker geführt werden. Hier kommt dann noch der Umstand hinzu, dass bei allfälliger Sterilisation solche schwache Fasern, sei es wegen ihrer eigenen Schwäche, sei es wegen der anhaftenden Substanzen, oft noch ganz um ihren Zusammenhang kommen und in Pulver zerfallen. — Zum Schluss noch ein Wort über die Verpackung. Eine wirklich hydrophile Watte ist, wie es ihr Name schon sagt, äusserst empfindlich gegen alle hygrometrischen Witterungsänderungen; die Pergamentpackung wurde daher berufenerseits mit Freuden begrüsst und hat sich allseitig bewährt. Zahlreiche bakteriologische Versuche haben ergeben, dass diese pergamentirte Hülle, ohne geklebt zu sein, einfach nach einer bestimmten Weise gefaltet, auf mehrere Jahre hinaus sterilisirte Verbandstoffe vor neuer Infection schützte. Anstatt bei dieser bewährten Verpackung zu bleiben, müssen jetzt, um eleganten Ansprüchen zu genügen, alle möglichen Materialien, sogar hygroskopische, wie Seidenpapier und Kartonschachteln, dazu dienen. Die Durchlässigkeit solcher Materialien gegenüber der Feuchtigkeit sind bekannt und tragen dazu bei, die hydrophile Eigenschaft der Watte zu verringern. Ganz besonders aber sind diese Kartonpackungen verkehrt bei antiseptischen Verbandstoffen, da ja speciell bei Carbol- und anderen ähnlichen Präparaten der Mangel eines guten

Verschlusses und einer gebührenden Compression die Verflüchtigung event. Zersetzung begünstigen muss.

*Carbolverbandstoffe* wie -Baumwolle, -Jute, -Gaze u. s. w. stellt N. Rosewater[1]) auf folgende Weise her: Er verwendet zum Auflösen der Carbolsäure an Stelle der sonst üblichen alkoholischen Harzlösungen, solche mit Benzin bezw. Petroleumäther. Man löst das gereinigte, eben geschmolzene noch warme Harz im Benzin und fügt der so erhaltenen Flüssigkeit die nöthige Menge geschmolzener reiner Carbolsäure hinzu. Mit der noch warmen Lösung imprägnirt Rosewater die Watte, lässt dieselbe schnell trocknen, imprägnirt wiederum und wiederholt dies, bis der Watte die für ihr Gewicht vorgeschriebene Menge von Carbolsäure zugefügt worden ist. Dieses Verfahren ist erstens viel billiger als die Anwendung von Alkohol, und zweitens gestattet es, in kurzer Zeit eine weit grössere Menge von Carbolverbandstoffen herzustellen, da die Benzin- bezw. Petroleumätherlösung beim Schwenken an der Luft fast augenblicklich verdunstet, während alkoholische Lösungen bedeutend längere Zeit hierzu erfordern. Die fertigen Carbolverbandstoffe riechen nicht nach dem Lösungsmittel und sind in Bezug auf den Gehalt an Carbolsäure ebenso zuverlässig als die nach dem Alkoholverfahren hergestellten Stoffe. Rosewater hat sogar, entgegen den Angaben anderer Autoren, bewiesen, dass bei der schnellen Verdampfung des Petroleumäthers weniger Carbolsäure verloren geht, als bei der bedeutend langsameren Verflüchtigung des Alkohols.

Ueber *die Darstellungsweise der Dermatolgaze* berichtete Dinkler[2]). Man stellt erstere her, indem man die bereits gerollte Gaze mit einer mittels Myrrhengummi hergestellten, sehr haltbaren wässrigen Dermatolemulsion tränkt, sterilisirt und trocknet. Zur Aufbewahrung der fertigen Binden dienen eigens construirte Aluminiumbüchsen, welche immer nur einen kleinen Theil der Binde freilassen und letztere auf diese Weise vor Schmutz u. a. schützen.

Zur Herstellung von *klebendem Europhenmull* giebt Strauss[3]) folgende Vorschrift: 3 bis 8 g Europhen, 80 g Spiritus, 100 g Glycerin für 1 m Verbandmull; der imprägnirte Stoff wird aufgehängt, damit der Spiritus verdunsten kann.

Die *Darstellung von Jodbaumwolle* hat Soulard[4]) eingehenden Studien unterworfen. Man kann die Jodbaumwolle entweder durch Erhitzen von Jod mit Baumwolle in einem geschlossenen Gefässe oder durch Imprägniren der letzteren mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether oder Alkohol oder auch durch Tränkung der Watte mit einem Jodsalze und nachherige Zersetzung desselben darstellen. Die Erhitzung der Baumwolle mit trockenem, fein gepulvertem Jod ergiebt nach

---

1) Western Drugg. 1895, 322. 2) Pharm. Ztg. 1895, No. 88. 3) Deutsch. Med. Ztg. 1895, Juli. 4) Bull. de la Soc. de pharm. de Bord.

Soulard die verlässlichsten Resultate, da sich das Jod in feinst vertheiltem Zustande der Watte ganz gleichmässig mittheilt, nach dem Verf. sogar zum Theil eine chemische Verbindung mit der Cellulose eingeht.

*Jodoformgaze* stellt Pryor[1]) auf folgende Weise dar: Feinmaschige Gaze wird durch Dampf sterilisirt und dann getrocknet. Nach dem Trocknen wird sie 10 Minuten lang in eine 20 %ige ätherische Jodoformlösung eingetaucht, dann gut ausgerungen und in einem vor Luft und Licht geschützten warmen Raume getrocknet. Nach 12 Stunden ist die Jodoformgaze trocken, hat aber infolge der in der Gaze noch enthaltenen Stärke eine grünlichblaue Färbung angenommen. Sie wird nun 12 Stunden lang in eine wässrige Quecksilbersublimatlösung 1:4000 gelegt. Durch die Einwirkung des Sublimats wird nach Pryor das Jodoform gewissermaassen auf der Faser fixirt. Die Watte erscheint wieder goldgelb und giebt, wenn sie auf die Wunden aufgelegt wird, kein Jodoform ab, wirkt also nicht giftig. Sie bewirkt auch, da weder Glycerin noch irgend ein anderes Fixirungsmittel benutzt worden ist, keine Reizerscheinungen und keine serösen Ausscheidungen aus den Wunden. Durch Blut und andere organische Flüssigkeiten wird die Watte wieder missfarbig. Die chemischen Vorgänge, welche hier in Betracht kommen, sind folgende: Durch Sublimat wird die Jodstärke unter Bildung von Chloriden zersetzt, und es bildet sich wieder Jodoform; letzteres geht aber ebenso schnell wieder in die bekannte Stärkeverbindung über, sobald das conservirend wirkende Sublimat durch Blut oder andere organische Stoffe in Calomel verwandelt wird.

Zur *Herstellung von Jodoformgaze* giebt G. von Nerom[2]) folgende Vorschrift: 3 m entfettete Gaze werden locker zusammengefaltet und gerollt in ein 500 cc fassendes Gefäss von geeigneter Form gebracht und mit einer Lösung von 30 g Jodoform und 10 g Colophonium mit 300 g Aether übergossen. Nachdem die Gaze die ganze Lösung aufgesogen hat, wird sie zur Verdunstung des Aethers ausgebreitet. Die Jodoformmenge ist hier nicht auf Gewicht, sondern auf ein bestimmtes Maass des Stoffes bezogen, was viel richtiger ist.

*Gefälschte Jodoformgaze.* Die von Polstorff und Brüggemann[3]) ausgeführten Untersuchungen ergaben, dass derartige Jodoformgaze nur höchst geringe Mengen Jodoform enthielt, nämlich an Stelle der auf der Etikette angegebenen 5 % nur 0,697 %, statt 10 % nur 0,662 %, statt 30 % bez. 50 % nur 1,71 % bez. 1,69 %. Ausserdem waren sämmtliche Proben mit einem in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether fast unlöslichen gelben Farbstoff prachtvoll gelb gefärbt.

*Künstlich gefärbte Jodoform-Verbandstoffe (Gaze und Watte) mit sehr geringem Jodoformgehalt* kamen vielfach in den Handel.

---

1) West. Drugg. 1895, 10. 2) Annal. de Pharm. 1895, 413.
3) Pharm. Centralh. 1895, 457.

Block[1]) fand in 20 %iger Jodoformgaze nur 0,6 % Jodoform; die Gaze war mit Auramin gefärbt. Um letzteres zu erkennen, genügt es, kleine zerschnittene Stücke Jodoformgaze in einem Reagensgläschen mit Wasser tüchtig zu schütteln. Wird das Wasser gelblich gefärbt, so ist die Jodoformgaze gefärbt und es ist dringend anzurathen, den Jodoformgehalt dieser gefärbten Gaze quantitativ feststellen zu lassen. Bei der quantitativen Untersuchung ist die Methode von Greshoff zu empfehlen. Die Gaze wird durch mehrfaches Auskochen mit Aether am Rückflusskühler erschöpft, aus den Auszügen wird der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Jodoform mit 10 %ig. Silbernitratlösung zersetzt und das entstandene Silberjodid gewogen. — Degen und Piro[2]) empfehlen zur Erkennung gefärbter Jodoformgaze, ein Stückchen derselben auf Papier ausgebreitet auf die warme Platte des Dampfapparates zu legen. Bei reiner Jodoformgaze verflüchtigt sich in kurzer Zeit das Jodoform unter Zurücklassung reiner weisser Gaze, während gefärbter Verbandstoff dauernd gelb bleibt.

Der Austrag einer Streitfrage, welche zwischen der Verbandstofffabrik von S. Immenkamp in Chemnitz und A. Schneider in Bezug auf die *Gehaltsbestimmung von Jodoformgaze* entstanden war, bietet allgemeineres Interesse. In der Pharm. Centralhalle[3]) wurde auf Jodoformgaze aufmerksam gemacht, welche anstatt 10 nur 6,73—9,89 % Jodoform enthielt und anstatt 30 im Höchstfalle nur 12,3 %. Es sind demnach besonders die höherprocentigen Verbandstoffe, deren Controle nothwendig erscheint. Die Untersuchung von Jodoformgaze liefert, wie die vorliegenden Arbeiten[4]) zeigen, verschiedene Resultate, je nach dem man von lufttrockener Gaze ausgeht oder von solcher, welche über Schwefelsäure getrocknet worden ist. Wenn man 1000 g Verbandstoff mit einer Lösung von 100 g Jodoform, 700 g Aether und 700 g Weingeist tränkt und die Flüssigkeit verdunsten lässt, so erhält man nach Dieterich's Manual eine 10% ige Jodoformgaze. In Wirklichkeit verhält sie sich wie 1 : 110, kann also wohl als 9,1 %ig angesehen werden. Fügt man der Jodoformlösung noch Glycerin hinzu, welches bekanntlich nicht mit dem Alkohol und Aether verdunstet, so erhält man aus 1000 g Verbandstoff, 100 g Jodoform und dem Glycerin noch mehr als 1100 g Jodoformgaze, so dass sich der Procentgehalt weiter verringert, obgleich das Verhältniss 10:100 von Anfang an inne gehalten worden ist. Solche glycerinhaltige Stoffe ziehen selbstverständlich Wasser an, sodass eine sogenannte lufttrockene Jodoformgaze unter Umständen ganz bedeutend höheres Gewicht zeigen kann als wirklich trockene Waare. Scheider hat in 4,66 g lufttrockener Gaze 0,532 g Jodoform gefunden. Das würden 11,42 % sein. Die Jodoformgaze wurde beanstandet, weil sie 30 % enthalten sollte. Demgegenüber sagt S. Immenkamp, dass die in Arbeit genommenen 4,66 g luft-

1) Pharm. Ztg. 1895, 480. 2) ebenda 500.
3) Pharm. Centralh. 1895, 594. 4) ebenda 642. 673. 698.

trockener Gaze nur 2,30 wirklich trockner Waare entsprechen und dass demnach der wirkliche Procentgehalt derselben nach den in der Verbandstoffbranche geltenden Normen nicht nur 11,42, sondern 23 betrage. Da die Jodoformgaze sehr leicht an Gehalt verliert, je länger dieselbe aufbewahrt wird, erscheint nach Immenkamp das Minus von 7 % nicht allzu gross, zumal auch ein Verstauben des Jodoforms beim Einpacken und Auspacken der Gaze, sowie bei der weiteren Behandlung derselben nicht zu vermeiden ist. Ohne die Berechtigung der hier zu Tage tretenden verschiedenen Anschauungsweisen erörtern zu wollen, ersehen wir aus Vorstehendem, dass erstens bei der Berechnung des Procentgehaltes die in den Verbandstofffabriken nun einmal eingeführte Norm berücksichtigt werden muss und dass es gut ist, bei derartigen Bestimmungen die lufttrockene Waare neben der über Schwefelsäure getrockneten zu untersuchen.

Zur *Verwerthung roth gewordener Salicylwatte* empfiehlt Klar[1]) die Entziehung der Salicylsäure aus der Watte durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Extraction mit einem billigen Lösungsmittel. Als salicylsaures Natron könnte die Säure verwerthet werden, wenn man die Watte mit Alkalicarbonat oder Aetzalkalien behandelt, die erhaltenen Lösungen entfärbt, filtrirt und eindampft. Die zurückbleibende Watte könnte dann zu gewöhnlichen Zwecken noch recht gut Verwendung finden.

Zur *Werthbestimmung von Salolverbandstoffen* erhitzt Barthe[2]) 4 g derselben in einem Druckgefässe (Bierflasche mit Patentverschluss) mit 100 cc $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge drei Stunden lang. Von der erkalteten Flüssigkeit werden 25 cc (= 1 g des Verbandstoffs) mit 25 cc $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und einem Indicator versetzt und nun mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge titrirt. Die Anzahl der hierzu verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge giebt mit $0{,}0214 \times 100$ multiplicirt den Procentgehalt des untersuchten Verbandstoffs an Salol an. Bei Kresalol-Verbandstoffen ist an Stelle der Zahl 0,0214 die Zahl 0,0228 zu setzen. (Die Verbandstoffe dürfen keinen Zusatz von Colophonium, wie er in Frankreich als Mittel gegen das Abstäuben beliebt ist, erhalten haben, da das Colophonium doch auch Alkali binden würde. Pharm. Centralh.).

Heute ist die *Sterilisation der Verbandstoffe durch Hitze und zwar durch strömenden gespannten Dampf* in allen Universitätskliniken und grösseren Krankenhäusern eingeführt und hat sich vortrefflich bewährt. Auch mehrere Verbandstoff-Fabriken schenken dem neuen Verfahren ihre Aufmerksamkeit, indem sie in fertiger, keimsicherer Verpackung sterilisirte Verbandstoffe in den Handel bringen und dadurch auch dem praktischen Arzte zugänglich machen. Vorläufig ist die Verwendung antiseptischer Verbandstoffe noch eine sehr ausgedehnte, die Stimmung der

1) Pharm. Ztg. 1895, No. 80.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 489.

Aerzte wendet sich aber mehr und mehr der Asepsis zu, besonders seitdem die Fabriken sterilisirte Einzelverbände in den Handel gebracht haben.

Zur *einfachen und schnellen Sterilisirung von Watte* empfehlen Lermoyez und Helme [1]) ein Stück hydrophiler Watte um einen Stab zu wickeln und in eine gesättigte alkoholische Borsäurelösung zu tauchen. Zündet man die Watte an, so sterilisirt die durch Verbrennen des Alkohols sich entwickelnde Hitze die Watte, während die Borsäure ein Verbrennen derselben verhindert. Die Sterilisation erfordert 5 Secunden Zeit, und die Watte bleibt weiss und hydrophil.

H. Turner und S. Krupin [2]) empfehlen für die Privatpraxis, wie auch für die Kriegschirurgie die *Verwendung aseptischer Verbandstoffe, welche sie in zugeklebten Pappschachteln durch strömenden Wasserdampf sterilisiren.* Sie verwenden cylindrische Schachteln von 18 bis 20 cm Höhe und 10 bis 12 cm Dicke, welche aus 1,5 mm dicker Pappe hergestellt und mit gewöhnlichem blauen Papier beklebt sind. Nach dem Einfüllen der Verbandstoffe wird der 2 bis 3 cm hohe Deckel aufgesetzt und mit einem Papierstreifen mittelst Stärkekleister verklebt. Die Sterilisirung der Verbandstoffe in diesen verschlossenen Pappbüchsen ist eine vollständige, wie durch Anbringung von Contactthermometern, Einlegen von bei 100° schmelzender Metalllegirung, sowie durch bakteriologische Prüfung nachgewiesen wurde. Die Pappschachteln leiden durch die Behandlung im strömenden Wasserdampf gar nicht; eine nachträgliche Inficirung der Verbandstoffe ist völlig ausgeschlossen, da die Büchsen allseitig mit Papier beklebt sind.

Die Berliner Fabrik medicinischer Verbandstoffe, Max Kahnemann [3]), bestätigte diese Mittheilungen und machte darauf aufmerksam, dass auch die Rohmaterialien einer Sterilisation zu unterwerfen seien, wenn man die Wirksamkeit der der Watte incorporirten Antiseptica u. s. w. garantiren will.

Severin Immenkamp, Verbandstoff-Fabrik in Chemnitz, brachte eine Anzahl *sterilisirter Verbandstoffe in verschiedenen Packungen* in den Handel [4]). Bei den Blechdosen, sowie der Carton- bezw. Pergament-Carton-Verpackung besteht der cylinderförmige Theil aus dem betreffenden Material; Boden und Deckel werden auch bei den Blechdosen nicht angelöthet, sondern, nachdem dieselben mit der gefüllten Dose eine volle Stunde lang dem strömenden Dampf von 100° ausgesetzt waren, heiss und trocken mittelst einer besonders dazu construirten Maschine angefalzt. Das zum Sterilisiren bestimmte Material wird mit der Maschine gelegt und in die Dosen hineingebracht, kommt also mit Menschenhand fast gar nicht in Berührung, ebenso wird in den Räumen, wo diese Arbeiten vorgenommen werden, selbstverständlich die

1) Rép. de Pharm. 1895, 113. 2) Deutsche med. Wochenschr. 1895, 355; Pharm. Ztg. 1895, 389. 3) Pharm. Ztg. 1895, 389. 4) Pharm. Centralh. 1895, 482.

grösste Sauberkeit beobachtet. Bezüglich der verschiedenen Verpackungen ist Folgendes zu sagen:

1. Papierpackung. Dieselbe erfolgt in Pergamentpapier oder in blaues Papier. Hierbei fällt die Umschnürung durch Bindfaden ganz weg, ebenso der Umstand, dass das Papier nicht ausreicht, um den Rest wieder einzuwickeln, wenn aus einem Wattepacket nur ein Theil entnommen worden war. Die Patentpackung verbindet ein elegantes Aussehen mit dem Vortheil, dass die an Stelle des Bindfadens tretenden Metallverschlüsse die Papierhülle zu einem Papiercarton machen, in welchem nichtverbrauchte Watteteste leicht und staubsicher aufbewahrt werden können. — 2. Cartonpackung. Diese Neuheit dient als Ersatz für Faltschachteln, welche bekanntlich dem Staub Zutritt zu dem Inhalt gewähren. Die Patentcartons, bestehend aus einem Cartoncylinder mit luftdicht angefalzten Böden und Deckeln von Blech, schliessen den Inhalt nicht nur luftdicht ab, sondern bewahren denselben auch jahrelang davor, irgend etwas von seinen Eigenschaften zu verlieren, was namentlich bei leicht flüchtigen Stoffen, wie Carbolsäure, Jodoform, wichtig ist. Die Dosen werden mittelst Messer oder Scheere am Deckel- oder Bodenrand durch Einschneiden geöffnet. — 3. Pergament-Carton-Verpackung. Diese Verpackungsart stellt ebenfalls eine Neuheit dar. Die Hülse besteht aus Pergamentcarton; Deckel und Boden, welche luft- und wasserdicht angefalzt werden, sind aus Blech. Geöffnet werden die Dosen mittelst Messer oder Scheere durch Aufschneiden am Deckel- oder Bodenrand. Der sterilisirte Inhalt bleibt bei dieser Verpackung jahrelang aseptisch und die mit Jodoform etc. behandelten Präparate verlieren während dieser Zeit nicht das Geringste von ihrem ursprünglichen Gehalt. — 4. Patentblechdosen. Dieselben bestehen gänzlich aus dünnem Weissblech. Das Oeffnen der Dosen findet in der gleichen Weise wie bei den Conservenbüchsen durch Abziehen des an jeder Dose befindlichen Abreissringes statt. Die Dosen eignen sich vorzüglich zur Verpackung von Verbänden für die Geburtshilfe, Verbandmitteln jeder Art für die Kriegs- und Handelsmarine oder zur Ausrüstung wissenschaftlicher und militärischer Expeditionen.

Zur *Sterilisirung und Aufbewahrung von Catgut* schlägt Stinson [1]) vor, das Catgut nicht auf Rollen gewickelt vorräthig zu halten, sondern in einzelnen, etwa 1 m langen Fäden, welche man ohne Anwendung einer Rolle zu einem kleinen Knaul aufwickelt. Solche Knäule werden zur Entfettung der vorher selbstverständlich möglichst gereinigten Darmsaiten 8 Tage lang mit Aether macerirt, dann ebenso lange in eine ätherische Lösung von Sublimat (1 : 2000) gelegt und schliesslich in gut verschliessbare Glasstöpselgefässe gebracht. Letzteres füllt man mit reinem absoluten Alkohol, verschliesst sie fest und erhitzt sie 15 Minuten lang im Wasserbade auf 100°. Das so zubereitete und aufbewahrte Catgut soll vollständig steril sein und bietet dem Arzte noch die Bequemlichkeit, dass er, ohne den ganzen Vorrath aus dem Alkohol herausnehmen zu müssen, einen Faden nach dem anderen dem Gefässe entnehmen kann.

*Catgut, mit Cumol präparirt,* bringt die Verbandstoff-Fabrik von Max Arnold in Chemnitz als Neuheit in den Handel.

Um *Catgut zu sterilisiren,* empfiehlt Schüller [2]) die trockenen Fäden in Lavendelöl einer Hitze von 106 bis 110° etwa eine halbe Stunde lang auszusetzen. Das Lavendelöl soll vor anderen

1) durch Pharm. Ztg. 1895, 849. 2) Therap. Monatsh. 1895, 112

Oelen und Flüssigkeiten den Vorzug haben, dass das Catgut in ihm, selbst nach mehrmaliger Sterilisirung, seine Widerstandsfähigkeit behält.

Zur *Sterilisirung von Catgut* empfiehlt Bisell[1]) folgendes Verfahren. Man legt das rohe Catgut 6 Stunden lang in eine ätherische Sublimatlösung (1 : 1000), wickelt es dann auf Glasspulen und legt diese wieder 6 Stunden lang in eine solche Lösung. Dann wäscht man die Glasspulen mit dem Catgut mit Aether ab und kocht sie 10 Minuten lang in absolutem Alkohol. So hergestelltes Catgut ist völlig keimfrei.

Zur *Sterilisirung der Seide* hat Kocher[2]) dieselbe versuchsweise 10 Minuten lang in einer Lösung von arseniger Säure gekocht; diese Arsenikseide hat in 35 Fällen 100 % Heilung ergeben.

Meillère[3]) zieht Bromwasser zur *Sterilisation von Schwämmen* dem Kaliumpermanganat bedeutend vor, weil letzteres wohl weissere Producte liefert, dafür aber die Faser zerstört; ebenso empfiehlt sich die Anwendung von verdünntem Bromwasser bei allen farblosen Geweben weit mehr, als ein Erhitzen auf 115 bis 120°. Compressen, Binden und selbst Watte sterilisirt man rasch durch Maceration in Bromwasser 1 : 10000, dann im Bromwasser 1 : 100000 und Trocknen mittelst Schleuder. Verfügt man nicht über eine solche oder will man das Brom durchaus zerstören, so genügt eine dreimalige Maceration mit Schwefelsäureanhydridlösung (1 : 1000), Ausdrücken und Trocknen.

Von einer Berliner Firma werden *Gypsbinden*, wie sie Korsch für den von ihm angegebenen Gypsverband verwendet, angefertigt, welche auch für gewöhnliche, gepolsterte Gypsverbände empfehlenswerth sind[4]).

*Mosetig-Battist* ist ein neuer Verbandstoff, den die vereinigten Gummiwaarenfabriken Harburg-Wien in den Handel bringen. Der Stoff ist aus einem eigenartig gewebten, feinfädigen Battist hergestellt und auf beiden Seiten mit bester Paragummirung versehen[5]).

*Verbandstoff-„Conserve“*. Majewski[6]) hüllt die in Stücke abgetheilten Verbandstoffe in Pergamentpapier oder Stanniol, sterilisirt durch trockenes Erhitzen über 140°, füllt damit Blechbüchsen, welche verlöthet werden. Kurz vor dem Gebrauche im Felde sollen die Büchsen 1½ Stunde lang in siedendem Wasser erhitzt werden. Die Büchsen werden wie Sardinenbüchsen geöffnet.

*Vorrichtung zum Tränken von Verbandbinden mit Desinfektionsflüssigkeit.* (D. R.-P. 78697 für Josef Raab in Ludwigshafen a. Rh.). Das die Desinfectionsflüssigkeit enthaltende Gefäss ist mit Verschlussstopfen versehen, auf welchen der besseren Handhabung halber Kugeln ruhen können. Durch Druck wird

---

1) Deutsche Med.-Ztg. 2) ebenda 1895, 476. 3) Monit. de la Pharm. 1895, 1787. 4) Pharm. Ztg. 1895, 881. 5) Apoth.-Ztg. 1895, 911. 6) Wien. med. Presse 1895, No. 1.

der Stopfen in das Gefäss getrieben und die Flüssigkeit in die um das Gefäss gewickelte Binde entleert. — Bei einer zweiten Ausführungsform ist das Flüssigkeitsgefäss mit Spielraum von einem durchlöcherten Gefäss umgeben, um die austretende Flüssigkeit gleichmässig auf die um das äussere Gefäss gewickelte Binde zu vertheilen. — Eine dritte Ausführungsform besteht aus zwei Gefässen, von denen das innere die Desinfectionsflüssigkeit enthält, und das äussere durchlöcherte Gefäss den Verschlussstopfen trägt und über dem inneren verschiebbar ist.

*Not-run-away*, auf deutsch etwa *„Bindenhalter"*, nennt die Firma Reynolds & Branson in Leeds eine einfache Vorrichtung, die das lästige Abwickeln der Binden während des Gebrauchs verhindern soll. Sie besteht aus einer elastischen Schnur, die durch die Mitte der Binde läuft und aussen an die Binde ein metallenes Röhrchen anpresst, durch dessen Bohrung sie läuft [1]).

Zur besseren Conservirung von Binden, Gazen und dergleichen, welche leicht zersetzbare oder stark riechende Bestandtheile enthalten, bringt Stephan in Dresden *neue Dosen für Verbandstoffe* in den Handel [2]).

Als neue *Verpackung von Binden* empfiehlt Klaussner in Ztschr. für Krankenpfl. entweder das Einwickeln jeder einzelnen Binde in Papier ohne jeden Verschluss oder das Sichern derselben durch ein Gummiband oder ein anderes farbiges Bändchen. Für das Zweckmässigste hält er den Verschluss jeder Binde mit einer entsprechend grossen Sicherheitsnadel, welche vom Arzte nach dem Anlegen sehr gut gebraucht werden kann.

## Neuere Arzneimittel. Besondere Arzneiformen.

*Acidum carbolicum camphoratum.* Zur Heilung der Wundrose empfiehlt Schewelew (d. D. Med.-Ztg.) kampherisirte Carbolsäure aus 1 Th. Carbolsäure und 3 Th. Kampher. Die Mischung bildet eine gleichmässige, durchsichtige Masse, welche anfangs farblos, später etwas röthlich erscheint und angenehm nach Kampher riecht. Das specifische Gewicht ist gleich 0,99.

*Adhaesol* (Adhésol) nennt Dufau [3]) einen antiseptischen Firniss, welcher an Stelle von Steresol angewendet werden soll. Derselbe besteht aus Resin. Copal 350, Benzoë 30, Bals. Tolu 30, Ol. Thymi 20, Naphtol 3 und Aether 1000. Nach dem Aufstreichen auf die Haut verflüchtigt sich sofort der Aether und hinterlässt eine dünne, aber feste Haut. Bei der Beurtheilung des Mittels in der Pariser Therapeut. Gesellschaft fand man, dass dasselbe zufolge der klebrigen Beschaffenheit der erzeugten Haut für die Praxis vorläufig noch nicht zu empfehlen ist.

*Aminol* wird als Desinficiens empfohlen und als eine wässerige Lösung eines Gases beschrieben, welches antiseptisch wirken soll. Wie L. u. E. J. van Itallie [4]) angeben, ist das Aminol eine farblose, schwach trübe Flüssigkeit, welche nach Trimethylamin riecht und stark alkalisch reagirt. Das specifische Gewicht ist 1,010. Bei der quantitativen Analyse wurde gefunden in 1 Liter Aminol: 1,52 g Calciumoxyd, 3,516 g Kochsalz und 0,289 g Tri-

1) Pharm. Ztg. 1895, 587 (Abbildg.). 2) Pharm. Ztg. 1895, 381; Pharm. Centralh. 1895, 173. (Abbildg.). 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 4) Apoth. Ztg. 1895, 710.

methylamin. Bei der bakteriologischen Prüfung wurde gefunden, dass das Aminol in seiner bakterientödtenden Wirkung weit zurücksteht hinter Lösungen von $^1/_{5000}$ Sublimat, 2 %igem Phenol, $^1/_{2000}$ salpetersaurem Silber und $^1/_{2000}$ Jodjodkalium und ausserdem durch seinen widrigen Geruch keine Empfehlung verdient.

*Anti-Bacillare* soll nach Garofalo[1]) ein Mittel gegen Phthise sein. Es enthält Kreosot, Tolubalsam, Glycerin, Codeïn und Natriumarseniat.

*Anticontagion.* Unter diesem Namen empfiehlt F. S. Kamp[2]) als Prophylacticum gegen Ansteckung das Bestreichen der Genitalien mit einer Kleb-Salbe, deren Grundlage Wollfett ist.

Eine *neue Arseneisenlösung* hat G. Siboni[3]) dargestellt. Die bisher empfohlene Arseneisenlösung ist die Lösung einer Doppelverbindung von arsenigsaurem Eisen und citronensaurem Ammoniak. Da aber Ammoniaksalze dem menschlichen Organismus nicht zuträglich sind, so wurde versucht, an Stelle derselben die entsprechenden Natronsalze anzuwenden. Es wurde bei Bereitung der neuen Lösung auch darauf Gewicht gelegt, die Hauptbestandtheile Eisen und Arsen in leicht dispensirbaren Mengenverhältnissen aufzunehmen. Siboni löst 30 g Citronensäure in 400 cc Wasser und giebt 10 g Eisenpulver hinzu. Die Mischung wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine mit Aether ausgeschüttelte Probe an diesen nichts mehr abgiebt. Hierauf giebt er eine Lösung von 20 g krystallisirter Soda und nach dem Aufkochen die Arsenlösung, bestehend aus 0,4 g arseniger Säure, 1 g Kristallsoda und 20 g Wasser hinzu. Die Lösung wird filtrirt und auf 100 cc eingedampft. 5 Tropfen derselben enthalten 0,02 g Eisen und 0,001 g arsenige Säure. — Diese Arseneisenlösung kann auch mit Mangan, sowie mit Brucin und Strychnin combinirt werden. Man wird dann der Auflösung des Eisenpulvers in Citronensäure 0,84 g Mangancarbonat, 0,14 g Strychnin, 0,06 g Brucin und 18 g Krystallsoda zugeben und bei der Bereitung dieser Lösung in derselben Weise verfahren, wie es von Francesco Zanardi beschrieben wurde (s. unten). Eine solche Lösung würde in 5 Tropfen enthalten: 0,02 g Eisen, 0,001 g Mangan, 0,001 g arsenige Säure, 0,0005 g Strychnin und Brucin.

Ein neues *Eisen, Mangan, Arsen und Nux vomica enthaltendes Präparat* hat Francesco Zanardi[4]) dargestellt: Eisencitrat lässt Z. durch Einwirken von Citronensäure auf alkoholisirtes Eisen darstellen und zwar aus 14,488 der ersteren, die rechnungsweise 16,972 (210 : 246) Eisencitrat geben müssen. Die angegebene Menge Citronensäure wird in 300 cc destillirtem Wasser gelöst und ca. 5 g Eisenpulver (3,86 wäre rechnerisch nur nöthig) zugethan; unter Umrühren und Wasserzusatz wird bei ca. 80—90° erwärmt, bis ein herausgenommenes Pröbchen, mit Aether geschüttelt, an diesen keine Citronensäure mehr abgiebt, was am leichtesten durch Ausbleiben einer Reaction auf blaues Lackmuspapier erkannt wird. Die schliesslich entstandene Citratlauge, etwa 300 cc, wird nach dem Erkalten von ungelöstem Eisen und auskrystallisirtem Ferrocitrat abgegossen, und in 150 cc davon werden unter gelindem Erwärmen 0,14 g Strychnin gelöst. Das Entstehen eines wahren Doppelsalzes (?) von Ferro-Strychnin-Citrat ergiebt sich daraus, dass Aether keine Spur Strychnin aus der Lösung aufnimmt und dass Aetzkali Eisenhydroxyd und Strychnin ausfällt, welch letzteres sich durch die bekannten Reactionen erkennen lässt. — In ähnlicher Art wird in dem Rest der Ferrocitrat-Lauge 0,06 g Brucin gelöst, das sich in analoger Art chemisch verbinden soll. — Der grösstentheils krystallinische Citratrest (ca. 16,89) wird nun in Ammoniak gelöst, wozu nach stöchiometrischer Berechnung 11,75 g 10 %ig. Ammoniakflüssigkeit nöthig ist. Die Operation wird in dem erstverwendeten Kolben unter leichter Erwärmung

1) Journ. de Pharm. v. Elsass-Lothr. 1895, 122. 2) Monatsh. f. prakt. Dermat. 1895, 252. 3) Bollett. Chim. Farm. 1895, 673. 4) Bollet. Chim. Farm. 1895, 353.

vorgenommen und es resultirt nach Zusatz von 200 g Wasser eine tiefgrüne Lauge von Ferro-Ammonium-Citrat, die über dem überschüssigen ungelösten Eisen steht. — Mangancitrat, von ähnlichen Eigenschaften wie Ferrocitrat (schwer löslich in warmem, fast unlöslich in kaltem Wasser), wird des weiteren aus Mangancarbonat und Citronensäure und zwar in der Art dargestellt, dass 1,21 g des letzteren in 10 g destillirtem Wasser bei gelinder Wärme gelöst und dass nach und nach 0,7 g (statt theoretischer 0,61) Mangancarbonat im Ueberschuss dazu gethan werden. Nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung wird abgekühlt und es setzt sich sofort eine weissröthliche krystallinische Masse ab, während eine weissgelbliche Flüssigkeit darüber steht. Es werden 2 g Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, gelinde erwärmt und die Lösung des Mangan-Ammonium-Citrats von dem überschüssigen, ungelösten Mangancarbonat abgegossen. — Alkalische Ammoniumarsenitlösung. 0,4 g arsenige Säure werden mit 20 g Wasser angeschüttelt und unter Zusatz von etwa 2 g Ammoniakflüssigkeit unter gelindem Erwärmen gelöst. — Die dargestellten Lösungen werden jetzt gemischt, im Dampfbade auf 100 cc eingedampft und, da das Präparat sich sauer besser hält, 0,5 g Citronensäure zugesetzt. Nach dem Filtriren entsteht so eine dicke, völlig klare grünröthliche Flüssigkeit, die sich klar mit Wasser und alkoholischen Flüssigkeiten mischt und welche in 100 Theilen enthält: Ferro-ammonium-citricum 18,00, Ferro-Manganum citricum 1,40, Acidum arsenicosum 0,40, Strychnin 0,14 und Brucin 0,06 g, beide als Citrat verbunden mit Eisencitrat. Albertoni verordnet die Flüssigkeit zu 2—20 Tropfen bei Erwachsenen und giebt Kindern die Hälfte.

*Bleiwasserliniment.* Bei der Behandlung entzündlicher, stark juckender, nicht nässender Hautkrankheiten hat C. Boeck[1]) mit nachstehender Mischung gute Erfolge gehabt. Talci pulverati 100, Amyli pulverati 100, Glycerini 40, Aquae Plumbi q. s. (200). Wenn das Liniment, was mitunter bei sehr empfindlicher Haut vorkommt, ein leichtes Brennen hervorruft, kann die eine Hälfte des Bleiwassers durch 1 %ig. Borwasser ersetzt werden. Dieses Liniment muss jedesmal, wenn es angewendet werden soll, ordentlich umgerührt und mit so viel von gewöhnlichem kalten Wasser, gewöhnlich der doppelten Menge, versetzt werden, dass die Masse sehr dünnflüssig wird. Es wird dann das Medicament mittelst Watte oder einer Malerbürste auf die kranken Hautflächen gestrichen. Die Haut bleibt einige Minuten unbedeckt, bis der dünne Ueberzug eingetrocknet ist. Die Procedur kann natürlich, so oft man will und das Jucken es verlangt, wiederholt werden. Diese Behandlung ist zu gleicher Zeit eine kühlende Waschung und ein gelindes Einpudern der Haut. Ausserdem wirkt das Mittel durch den Bleiwassergehalt adstringirend und antiseptisch. Bei allen nässenden Hautkrankheiten darf das Bleiwasserliniment nicht angewendet werden.

*Borosal*, ein neues Fussschweissmittel, enthält nach A. Schneider[2]) Aluminium, Kalium, Natrium, Schwefelsäure, Borsäure und Salicylsäure. Hieraus konnte man unschwer eine Mischung von Alaun mit Borax combiniren, allein es zeigte sich, dass Lösungen dieser Körper einen Niederschlag von Aluminiumborat geben. Fügt man indessen der Alaunlösung vorher Glycerin hinzu, so entsteht kein Niederschlag, das Borosal wird also erhalten, wenn man die einzelnen Ingredienzien in folgender Reihenfolge zusammenfügt: Alaun, Glycerin, Borax, Salicylsäure. Der Zusatz der Salicylsäure ist sehr wichtig, da sich sonst das Präparat nicht in Wasser klar löst.

*Bromidia* enthält nach Cabannes[3]) ausser den angegebenen Substanzen auch noch Alkohol, ohne den man wegen des Hanfextractes eine trübe Lösung bekommen würde. Eine empfehlenswerthe Vorschrift zur Selbstbereitung würde lauten: Sirupus Chlorali hydrati (Codex français) 25,0,

1) Monatsh. f. prakt. Dermat. 1895, 120. 2) Pharm. Centralh. 1895.
3) Rép. de Pharm. 1895, 246.

Kalium bromatum 1,0, Extractum Cannabis Indicae, Extractum Hyoscyami je 1,0, Spiritus et Aqua destillata gleiche Theile q. s. ad 30 cc. (Der Sirupus Chlorali hydrati hat folgende Zusammensetzung: Chlorali hydrati 50, Aqua destillata 45, Spiritus Menthae piperitae 5, Sirupus simplex 900).

O. L.[1]) konnte die Anwesenheit von je 15 % Bromkalium und Chloralhydrat und von 11 % Zucker nachweisen. Ausserdem enthält das Präparat Alkohol und Extr. Hyoscyami. Morphium und Extr. Cannabis konnten nicht nachgewiesen werden.

*Bromophtarin* besteht nach der Pharm. Ztg. aus einem Gemisch von Eisenoxyd, Calciumoxyd, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Natriumsulfat, ca. 5 % Sand und 0,3 % eines gelben in Alkohol löslichen Farbstoffs. Eisenoxyd ist als eisensaurer Kalk darin enthalten. Desodorirende und desinficirende Wirkung hat Bromophtarin nicht.

*Carburirtes Insectenpulver.* In ein Gemisch von Magnesia und Stärkemehl wird nach K. Fr. Töllner[2]) längere Zeit carburirtes Leuchtgas geleitet, bis das Pulver möglichst mit den riechenden Kohlenwasserstoffen gesättigt ist. Um den Geruch etwas zu modificiren, empfiehlt sich der Zusatz einiger Tropfen Nelkenöl oder Eucalyptusöl. Dann mischt man das Ganze sorgfältig mit der doppelten oder dreifachen Menge scharf getrockneten besten Dalmatiner Insectenpulvers. Andere Pflanzenpulver zuzusetzen, wie solche beim Naphthalin-Insectenpulver empfohlen werden, erscheint nicht gerade rathsam. Carburirtes Insectenpulver lässt sich bequem zerstäuben und mit einer Ballonspritze in Fugen und Ritzen vertheilen. Es ist daher besonders empfehlenswerth für den Hausgebrauch, zum Conserviren von Pelz- und Wollwaaren, sowie zur Reinigung der Hausthiere von Insecten.

*Kusserow's Dauerkataplasma* besteht aus einer Masse, welche, in einen Gummibeutel eingeschlossen, als Wärmeumschlag benutzt werden kann und die Wärme 6—7 Stunden lang conserviren soll[3]).

*Dermatin*, ein hautschützendes Toilettemittel, besteht nach der schwedischen Patentschrift aus 5,5 bis 7 Th. Salicylsäure, 7 bis 15 Th. Stärke, 25 bis 50 Th. Talk, 30 bis 60 Th. Kieselsäure und 3 bis 9 Th. Thonerde.

*Desinfectin* soll nach Prag. Rdsch. ein neues Desinfectionsmittel aus Naphtarückständen sein. Es wird erhalten, indem man 100 Th. solcher Rückstände mit 20 Th. concentrirter Schwefelsäure mischt, gut durcharbeitet und 24 Stunden in der Kälte stehen lässt. Man erhält so eine pechartige Masse, auf welcher eine schwere, schwarze, opalisirende Flüssigkeit schwimmt. Diese wird abgegossen und mit 10 %iger Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit wieder 100 Th. ausmacht. Nach sorgfältiger Mischung erhält man eine braungelbe Flüssigkeit, welche das neue Desinficiens darstellt. Mit Wasser ist dasselbe in allen Verhältnissen zu einer Emulsion mischbar.

*Desinfectionstabletten* nach Fürst[4]) zur Desinfection des Mundes, der Nase und des Nasenrachenraumes bestehen aus Acid. boric. 150 g, Acid. salicylic. 15 g, Natr. chlor. 30 g, Saccharin. 3 g, Ol. Menth. pip. 1 g und Ol. Eucalypti 1 Tropfen auf 300 Pastillen. Eine solche Pastille, in einer Tasse abgekochten Wassers gelöst, giebt nach dem Abkühlen des Wassers ein treffliches Gurgelmittel, welches als Prophylacticum gegen Diphtherie und viele andere Krankheiten warm empfohlen wird. Die Pastillen sind in Kade's Oranienapotheke in Berlin vorräthig.

Zu *Easton's Sirup*, einer in England sehr flott gehenden Specialität, welche in grösseren Geschäften in Deutschland ebenfalls hin und wieder gefordert wird, giebt das Journ. de Pharm. d'Anv. folgende Vorschrift: 4,5 g Eisendrehspähne werden in einer Mischung von 76 g Phosphorsäure (spec. Gew. 1,5) und 64 g Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und 480 g Sir. simplex zugesetzt. Andererseits löst man 0,3 g reines Strychnin in 6 g Phosphorsäure und setzt nach vollständiger Lösung 0,6 g Chinin. phosphor.

1) Pharm. Ztg. 1895, 749. 2) ebenda 529. 3) ebenda 181.
4) Therap. Monatsh. 1895, No. 6.

und 4,5 g Wasser hinzu. Auch diese Flüssigkeit wird filtrirt, dann mit dem zuerst gewonnenen Filtrat gemischt und durch Wasser auf das Gesammtgewicht von 720 g gebracht.

*Fellitin.* Unter diesem Namen wird von Karl Fr. Töllner in Bremen ein „Mittel gegen Frostbeulen" angezeigt, welches nach Angabe des Verkäufers aus „präparirter, nach eigenem Verfahren gereinigter Ochsengalle" besteht. In den Anzeigen heisst es ferner: „Dem freien Verkauf dürfte überall nichts entgegenstehen, da Fellitin als Cosmeticum angeboten wird und eine natürliche medicinische Seife ist".

*Ferrosin* ist ein neues Kalkeiweisseisenpräparat, welches nach L'Union pharm. aus ca. 70—75 Eisenoxyd, 10—20 Kalk und Eiweiss und 10—15 % Wasser besteht. Dasselbe soll neben mancherlei technischer Verwendung auch zur Reinigung bezw. Desinfection von Trinkwässern und Abfallwässern gebraucht werden.

*Gelatino-plastique* nennt Dané [1]) eine Masse, welche zur Application allerhand äusserlicher Mittel dienen kann; in Frage kommen hierbei besonders Vaginalkugeln und Suppositorien. Die Vorschrift zu dem Präparat, welches als Glyceringelatine schon lange bekannt ist, lautet: Gelatine 15,0 g, Aq. destill. 60,0 g, Glycerin (30°) 50,0 g; man lässt die Gelatine im Wasser durch Erwärmen im Dampfbade zergehen und fügt dann das Glycerin zu.

*Immermann's Condurangoelixir mit Pepton.* Die Vorschrift zu diesem Präparat wird vom Verfertiger wie folgt angegeben: Das aus 1 kg Condurangorinde dargestellte wässerig-spirituöse Extract wird unter Zusatz von 2 % Pepton in 1 kg Malagawein gelöst und nach dem Absitzen filtrirt [2]).

*Ingestol* soll wie folgt zusammengesetzt sein [3]): Magnes. sulf. 1,5, Natr. sulfur. 0,9, Kal. sulfur. 0,1, Calc. sulfur. 0,1, Magnes. chlorat. 0,5, Natr. chlorat. 0,75, Natr. carbonic. 0,05, Magnes. brom. 0,001, Calc. carbonic. 0,025, Acid. silicic., Ferr. oxydat., Ferr. citric. efferv. je 0,001, Spirit. aether. 0,5, Aq. aromatic. artef. 100,0.

Unter dem Namen *Insufflatio mentholatis composita* bringt die Firma Burroughs, Wellcome & Co. in London ein aus Menthol, Cocain, Salmiak, Kampher und Bärlappsamen bestehendes Schnupfpulver in den Verkehr [4]).

*Jecorin* ist ein von Berkenheier [5]) dargestelltes wohlschmeckendes, sirupartiges Präparat, welches dazu bestimmt ist, hauptsächlich in den Fällen angewandt zu werden, wo das Oleum Jecoris aselli angezeigt erscheint, die Aufnahme desselben aber auf zu grosse Schwierigkeiten stösst. Dasselbe enthält auf 1 Esslöffel (20 g): Calc. chlorhydrophosphoric. 0,10 g, Calc. lactophosphoric. 0,10 g, Acid. lactic. 0,05 g, Acid. phosphoric. 0,60 g, Bromum 0,01 g, Jodum 0,01 g, Ferr. jodat. 0,075 g, Extr. artemis. comp. 1,00 g, Frucht- und Pflanzensäfte als Corrigentia.

Das Jecorin nähert sich in seinen Grundzügen der chemischen Zusammensetzung des Ol. Jecoris. Wie aber zahlreiche Aerzte sowohl noch jetzt, als auch früher es für wünschenswerth erachteten, die Wirkung des Ol. Jecoris meistens noch durch Zusatz von Jod, Eisen und Kalksalzen zu erhöhen, so hat der Fabrikant sich bemüht, auch diesen Wünschen gerecht zu werden.

Ueber die *Desodorirungsmittel für Jodoform* veröffentlichte Bousquet [6]) eine zusammenfassende Arbeit. Von den vielen vorgeschlagenen Mitteln verdienen besonders folgende Antiseptica mit eigenem specifischen Geruch erwähnt zu werden: Thymol, Naphtalin, Theer und Kreolin. Die drei ersteren verdecken in einer Mischung von 1 oder 2 : 100 den Geruch des Jodoforms vollständig und liefern eine beinahe geruchlose Mischung; sie sind ebenso wenig in Wasser löslich wie Jodoform und wirken ähnlich. Kreolin würde

---

1) Rép. de Pharm. 1895, 101. 2) Pharm. Ztg. 1895.
3) ebenda 383. 4) Pharm. Centralh. 1895. 717.
5) Pharm. Ztg. 1895, 669. 6) Nouv. Remèd. 1895, 20.

durch wässrige Flüssigkeiten der Mischung entzogen werden. Kaffeepulver wirkt erst bei Zusatz von 25–30 %. Cumarin und Vanillin verdecken den Jodoformgeruch in 10 %iger Beimengung. Auch Zimmtsäure soll sich dazu eignen, aber erst bei einem Zusatz von 50 %. Auf kurze Zeit soll auch die Aufbewahrung eines Mentholstiftes im Standgefässe des Jodoforms wirken. Nach einem vorläufig geheim gehaltenen Verfahren hat man mineralisches Jodoform dargestellt, indem man Jodoform mit einer besonderen Theerart versetzt. Dasselbe soll glänzende, glimmerartige Blättchen mit metallischem Klang darstellen und vollständig geruchlos sein. — Nach Zusatz von 10 % Theer erhält man eine etwas nach Theer riechende Paste. Werden nur 5 % Theer zugesetzt, so bildet sich ein braunes Pulver, welches in keiner Weise mehr an Jodoform erinnert. Auch verschiedene ätherische Oele wirken bekanntlich desodorirend auf Jodoform, und zwar braucht man dazu 5 % Ol. Menth. pip., 2 % Ol. Citri, 1 % Ol. Neroli und 1 % Tinct. Benzoës.

*Jodogen.* Mit diesem Namen wird nach Rundschau eine Mischung von Kohle und Kaliumjodat ($KJO_3$) bezeichnet, aus welcher kleine, den Räucherkerzchen ähnliche, Kegel geformt sind. Diese Räucherkerzchen entwickeln beim Glimmen Jod und sollen deshalb zur Desinfection von Wohnräumen und Aborten Verwendung finden.

*Kampher-Ball* gegen Schrunden, Hautschürfungen u. s. w. von Dietsch enthalten nach E. Aweng [1]) Borsäure, Kampher, Zinkoxyd, Fett und Paraffinöl; das Ganze ist (mit Alkannin?) schwach rosa gefärbt.

Eine Vorschrift zu *elastischem Kristallin* ist nach Philips [2]) 20,0 g Kristallin (Auflösung von Collodiumwolle in Methylalkohol), 5,0 g Ricinusöl und 10,0 g Canadabalsam. Durch Mischen von 30,0 g Kristallin mit 4,0 g Ricinusöl und 8,0 g Zinkoxyd soll ein sehr schöner weisser Lack erhalten werden.

*Kaupastillen.* Indem Szana [3]) Personen mit Kermessirup, welcher Schleimhaut und Speichel dunkelroth färbt, gurgeln liess, konnte er feststellen, dass die zum Gurgeln verwendete Flüssigkeit nicht über den vorderen Rachenbogen hinausdrang, also nie die Mandeln erreichte. Liess er aber mit Kermessirup versetzte Bonbons kauen, so zeigten sich die Mandeln, die Rachenbogen und auch die hintere Rachenwand in Folge der Schlingbewegungen mit rothgefärbtem Speichel überzogen. Szana liess deshalb zur Desinfection der Mundhöhle Zuckerbonbons herstellen, deren jedes 0,1 g Saccharin und eben so viel Guajakharz enthält. Bakteriologische Untersuchungen ergaben, dass diese Plätzchen die Mundhöhle in der That desinficiren. Szana möchte diese Pastillen namentlich in der Prophylaxe gegen die Diphtherie verwendet sehen.

*Magen-Kautabletten.* Zur Behandlung der sauren Dyspepsie lässt J. Bergmann [4]) die Patienten während des Verdauungsactes beständig kauen, damit dem Magen der beim Kauen stets alkalisch werdende Speichel zur Abstumpfung der überschüssigen Säure in grösserer Menge geliefert werde. Aus einer zum Kauen geeigneten nicht genannten Masse (vielleicht Guttapercha oder die Bestandtheile des amerikanischen Kau-Gummis) hat Bergmann deshalb Tabletten herstellen lassen, denen zur Unterstützung der Speichelsecretion Ingwer- und Calmuswurzel, zur Erhöhung der alkalischen Reaction des Speichels Magnesia usta und Magnesio-Ammonium phosphoricum zugesetzt sind. Solche Magen-Kautabletten liefert S. Radlauer's Kronenapotheke in Berlin W. Die Tabletten lassen sich stundenlang kauen und geben die in ihnen enthaltenen genannten Stoffe während dieser Zeit ganz allmählich ab.

*Medicamentöser Kefir.* Lanzer [5]) empfiehlt die Verwendung der nachstehend genannten Präparate, welche in verschiedenen Stärken hergestellt

---

1) Journ. der Pharm. f. Elsass-Loth. 1895, 152. 2) Pharm. Ztg. 1895, 76. 3) Deutsche Med.-Ztg. 1895, 240. 4) Berl. klin. Wochenschr. 1895, 127. 5) Wien. Med. Presse 1895, 1548.

werden. Kreosotal-Kefir; Nr. 1 enthält 1 g, Nr. 2 3 g, Nr. 3 5 g, Nr. 4 10 g Kreosotal (Kreosotcarbonat). — Guajakolcarbonat-Kefir; Nr. 1 enthält 0,5 g, Nr. 2 1 g, Nr. 3 1,5 g, Nr. 4 2 g Guajakolcarbonat. — Arsen-Kefir; Nr. 1 enthält 3 Tropfen, Nr. 2 4 Tropfen, Nr. 3 5 Tropfen, Nr. 4 6 Tropfen Liquor Kalii arsenicosi. — Jod-Kefir; Nr. 1 enthält 0,5 g, Nr. 2 1 g, Nr. 3 1,5 g, Nr. 4 2 g Jodnatrium.

Die Herstellung dieser Präparate, von denen hervorgehoben wird, dass es sich nicht um eine einfache Verreibung der Stoffe wie Kreosotal und Guajakolcarbonat mit Kefir handelt, ist nicht angegeben. Den Vertrieb des medicamentösen Kefirs bewirkt die Lang'sche Apotheke, Wien VII, Stiftgasse 21.

Das dem Balneologen Wilhelm Lippert in Dresden ertheilte D. R.-P. 68442, betreffend Verfahren und Apparat zur Herstellung *kohlensaurer Badewässer*, speciell die Verwendung von Seife, um die Kohlensäure besser zu binden, ist, nach der Ztschr. f. Krkpfl., durch Entscheidung des Patentamts und des Reichsgerichts für nichtig erklärt worden.

Zur Behandlung von Hufknorpelfisteln empfiehlt Lignières [1]) ein Präparat, welches er *Kupferresinat* nennt. Man bereitet eine Auflösung von 1 Th. Kupfersulfat in 20 Th. Wasser, bringt diese zum Kochen und setzt 2 Th. Colophonium hinzu. Das Harz schmilzt und bleibt auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Das Ganze wird nun (etwa 10 Minuten lang) mit einem Glasstabe umgerührt, bis das Harz eine ausgesprochen grüne Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten ist das Kupferresinat ein brüchiger, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Körper. Zur Verwendung gelangt das Kupferresinat in Seifenspiritus oder noch besser in einer Lösung von Schmierseife in Amylalkohol aufgelöst. Eine Lösung von 5 Th. Schmierseife in 5 Th. gew. Amylalkohol löst 3 Th. Kupferresinat auf. Die Lösung ist klar, schön grün gefärbt, stark nach Fuselöl riechend, in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar.

*Aromatisirter Leberthran;* Vorschrift von C. Pavesi [2]). 40 Th. heller Leberthran werden mit 2 Th. gebranntem, gepulverten Kaffee und 1 Th. gepulverter Thierkohle eine Viertelstunde im Wasserbade erwärmt und nach 3tägigem Absitzen filtrirt. Der so behandelte Leberthran ist klar, gelb gefärbt und besitzt deutlichen Geruch und Geschmack nach Kaffee.

Ein dem *Liqueur de goudron* de Guyot gleiches Präparat erhält man nach Jeannel [3]) in folgender Weise: 25 Th. Holztheer und 22 Th. Natriumbicarbonat werden mit 1000 Th. destillirtem Wasser einen Tag lang bei mittlerer Temperatur unter öfterem Umschütteln macerirt; hierauf wird filtrirt.

*Liquor ferromangani saccharati normalis*, ein von K. Fr. Töllner in Bremen auch unter dem Namen *Liquor Ferri normalis Töllner* in den Handel gebrachtes Manganeisenpräpat ohne Pepton soll die folgenden Bestandtheile genau in den Mengenverhältnissen enthalten, wie solche als anorganische Salze im Blute enthalten sind, und zwar in vierfacher Stärke. Es besteht nach Schürmayer [4]) aus 0,22 Eisen und Mangansaccharat (enthaltend 10 Eisen und 0,5 Mangan als Oxyde), 0,1 Blutsalze (enthaltend ca. 75 phosphorsaure Erden, 20 phosphorsaure Alkalien und 5 Chloralkalien), 68 Wasser mit $12^1/_2$ Zucker in Form von Sirup, 17 Spiritus, ca. 1—2 Vanille und Limone und ca. 2 % Kognak. — Das Präparat besitzt einen angenehmen Geschmack und wird theelöffelweise in Wein oder auch ohne diesen gereicht.

*Mixtura Chinini effervescens.* Als leicht nehmbare und den Magen nicht belästigende Form zur Darreichung von Chinin wird in Nouv. remèdes folgende Mischung empfohlen: Chinin. sulfuric. 0,12, Acid. citric. 0,6, Elixir.

1) Berl. thierärztl. Wochenschr 1895, 225. 2) Presse médicale; durch Pharm. Centralh. 1895, 362. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 4) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, No. 42.

Aurant., Sirup Aurant. cort. je 2,0. Auf einmal in einem Glase Wasser zu nehmen, in welchem vorher 0,6 g Natr. bicarbonic. gelöst wurden.

*Molkenpastillen* von rascher Löslichkeit und Wirkung werden aus einem Gemenge gepulverter Weinsäure, Zucker (je 250 g) und Milchzucker 500 g mit verdünntem Gummischleim bereitet. Man formt nach Ph. Post aus dieser Mischung 1000 Pastillen, von denen auf je 1 Liter Milch 5 Stück zu nehmen sind.

*Musin.* Unter diesem Namen bringt die chemische Fabrik von J. E. Stroschein in Berlin ein aus Tamarinden bereitetes abführendes Präparat in flüssiger Form in den Handel.

*Ova Kreosoti* von Eugen Lahr dargestellt, sind kleine, weiche 0,05 bezw. 0,075 g Kreosot enthaltende Gelatinecapseln, welche mit Vanillezucker bestäubt sind und sich leicht einnehmen lassen.

*Phosphergot*, ein Präparat aus Natr. phosphoric. und Secale cornutum, wird von Luton (L'Union méd. du N.-Est) als Mittel gegen allgemeine Schwächezustände in folgenden drei Formen empfohlen: als Mixtur werden 1,5 g Natr. phosphoric. und 1 g Secale corn. pulv. mit Zuckerwasser angegerührt und im Verlaufe des Tages getrunken. Als Pulver werden pro dosi 0,25 g Natr. phosphoric. sicc. und 0,25 g Secal. corn. pulv. gemischt. Täglich soll früh nüchtern eine Dosis genommen werden. Zu Pillen empfiehlt Luton Natr. phosphoric. sicc., Extr. secal. corn. je 2 g. M. f. pil. No. XX. Täglich 2—4 Pillen zu nehmen.

*Rotterinum crudum* (Rotterinrohpulver) nennt S. Radlauer eine Mischung verschiedener Desinfectionsmittel, wie sie vor längerer Zeit Rotter in Form von Pulver und Pastillen zur Desinfection bei der Wundbehandlung u. s. w. empfohlen hatte; nur verwendet Radlauer nach seiner Angabe rohe Chemikalien und empfiehlt sein Präparat demzufolge auch nur zur Desinfection im Grossen, als Mittel zur Bekämpfung von Thierseuchen u. dergl. Das eigentliche „Rotterin" besteht bekanntlich aus Zinc. sulfocarbolic. 6 Th., Zinc. chloratum 6 Th., Acid. boric. 4 Th., Acid. salicylic. 1 Th., und je 0,1 Th. Thymol und Citronensäure[1]).

Um *Santoninbisquits augenblicklich zu bereiten*, löst man nach Apostolidès[2]) 1 g Santonin in 1 g Alkohol (= 200 Tropfen) 2 g Chloroform und tropft davon mit dem calibrirten Tropfenzähler von 0,003 mm Durchmesser 10 Tropfen auf jedes Bisquit, so dass jedes 0,05 g Santonin enthält.

*Senecine* nennt Frick ein aus Senecio Jacobaea bereitetes Elixir, welches er als Emmenagogum in den Handel bringt. Grandval und Lajoux legen gegen diese Bezeichnung in Journ. de Ph. et de Ch. Verwahrung ein und machen zur Vermeidung von Irrthümern darauf aufmerksam, dass man unter Senecin eins der von ihnen zuerst aufgefundenen Alkaloïde der Senecio vulgaris zu verstehen habe.

*Stypticin*, von E. Merck dargestellt, ist nach Gottschalk[3]) ein gutes Mittel gegen Gebärmutterblutungen. Dasselbe wirkt die Gefässe zusammenziehend und soll seiner Zusammensetzung nach chlorwasserstoffsaures Cotarnin sein.

*Sublimatpulver*. Unter dieser Bezeichnung schreibt das Supplement zur französischen Pharmakopöe dividirte Pulver vor, welche 0,25 g Sublimat, 1,0 g Weinsäure und 1 Tropfen 5%ige alkoholische Indigocarminlösung pro Stück enthalten. Sie werden durch inniges Mischen der Ingredienzen bis zur Erzielung einer völlig gleichmässigen Farbe der Masse und Trocknen an der Luft oder in dem nur mässig angewärmten Trockenschranke und Dividiren dargestellt. Jedes Pulver soll, wie das Sublimatpapier, in einem Liter Wasser gelöst, eine blaue Lösung mit 25 cg Quecksilberchloridgehalt geben. Jedes Pulver soll ausser der vorschriftsmässigen rothen Etikette dieselbe Aufschrift tragen, wie das Sublimatpapier (s. S. 494).

---

1) Pharm. Ztg. 1895, 547. 2) Union pharm. 1895, 175.
3) Deutsch. med. Wochenschr. 1895, 119.

*Terrol*, von der Terrol-Company in London als Ersatz für Leberthran empfohlen, ist eine sirupdicke, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, die mit Vaselin einige Aehnlichkeit haben und bei 45° vollkommen dünnflüssig werden soll. Nach Chem. and Drugg. ist es ein reines Petroleumpräparat, also nicht resorbirbar. Es dürfte demnach wohl nur in der Technik im Stande sein, den Leberthran zu ersetzen.

*Tinctura Rhei aquosa* und *vinosa Denzel* sind verbesserte Rhabarberpräparate, welche den Vorschriften des Arzneibuches entsprechen, jedoch den manchen Patienten unangenehmen charakteristischen Geschmack des Rhabarbers nicht besitzen sollen.

*Tinctura Warburgi*. Croci, Radic. Angelicae je 0,7, Camphorae 0,2, Radic. Zedoariae 10,0, Aloës 20,0, Spiritus diluti 280,0, digere per aliq. dies, adde Chinini sulfurici 4,5[1]).

*Zymoidinum*, ein von J. Rosenberg dargestelltes Mittel gegen Gonorrhoe, soll die antiseptischen und trocknenden Wirkungen bekannter und erprobter Antiseptica in sich vereinigen. Zur Darstellung desselben sollen verwendet werden Zinkoxyd, Wismutoxyd, Aluminiumoxyd, Jod, Borsäure, Carbolsäure, Gallussäure, Salicylsäure, Chinin u. a. m. — Zymoidin wird empfohlen in Form von Streupulver, Salbe, Lösungen und Bougies und hat nach Rosenberg nicht nur bei Gonorrhoe, sondern auch bei Ekzemen und ähnlichen Erkrankungen mit Erfolg verwendet werden können[2]).

*Niedrig siedende Betäubungsmittel.* Nach Schleich[3]) ist bei Betäubungsmitteln von niedrigem (der Körpertemperatur möglichst naheliegendem) Siedepuncte, die Gefahr einer zeitweise zu grossen Darreichung so gut wie ausgeschlossen, weil fast so viel davon wieder ausgeathmet wird, wie eingeathmet wurde. Schleich kam durch diese Erkenntniss zur Anwendung von Mischungen wie die folgenden:

Mischung I.
Verdunstungsmaximum 38° C.
5 Th. Aether Petrolei,
15 „ Chloroform,
60 „ Aether.

Mischung II.
Verdunstungsmaximum 40° C.
5 Th. Aether Petrolei,
15 „ Chloroform,
50 „ Aether.

Mischung III.
Verdunstungsmaximum 42° C.
15 Th. Aether Petrolei,
30 „ Chloroform,
80 „ Aether.

*Verfahren zur Herstellung animalischer, resorbirbarer Wunddecken.* D. R.-P. No. 81324 für J. Lustek in Landshut in Bayern. Die muskulöse Schicht des thierischen Darmes, welche nach Entfernung der äusseren serösen und der inneren Schleimhaut übrig bleibt, wird mit verdünnter Pepsinlösung mehrere Stunden lang derartig digerirt, dass die Muskelfaser nicht ganz gelöst wird, sondern in halbgelöster Form bleibt. Nach weiterer Behandlung der so erhaltenen Masse mit Tannin und Gallussäure ist das Präparat zum Gebrauch fertig. Auf Wunden gelegt, vertritt es die Stelle der natürlichen Haut und wird gleich dieser während des Heilungsprocesses leicht und vollständig resorbirt.

1) Pharm. Post 1895. 2) Pharm. Ztg. 1895, 396.
3) Deutsche Med.-Ztg. 1895, 477.

## Anhang.

Die nachstehende von J. Altschull[1]) veröffentlichte Uebersicht der *Handelsnamen der in der Pharmacie und in den technischen Gewerben angewendeten chemischen Körper etc.* ist eine Ergänzung der im Jahresber. 1892 und 1893 gebrachten Tabellen über solche neueren Heilmittel und technischen Producte, welche in den Verkehr unter einem (oder auch oft mehreren) Handelsnamen gelangen, aus denen ihre chemische Zusammensetzung nicht erkenntlich ist. Es sind diesmal bei solchen, besonders noch weniger bekannten Präparaten, deren chemische Charakterisirung nicht ohne Weiteres über ihre therapeutische Verwerthung Aufschluss giebt, kurze Notizen über letztere hinzugefügt worden.

*Abrastol.* Calciumsalz der β-Naphtholäther-α-monosulfosäure = *Asaprol.*

*Acetol.* Aethylendiäthyläther, Hypnoticum.

*Acidum cresotinicum.* Homologon der Salicylsäure aus Kresolnatrium und Kohlensäure dargestellt.

*Acidum cresylicum* (meta) = m-Kresol.

*Acidum guajacolo-carbonicum.* Guajacolcarbonsäure; nicht mit Guajacolum carbonicum zu verwechseln!

*Acidum sozolicum* = Aseptol. 33 %ige Lösung von *o*-Phenolsulfosäure.

*Acidum sphacelinicum.* Bestandtheil des Mutterkorns.

*Adonidin.* Glykosid aus Adonis vernalis. Digitalisersatz.

*Aethoxycoffeïn.* Aus Monobromcoffeïn und alkoholischer Kalilauge. Antineuralgicum.

*Airol.* Wismutoxyjodidgallat. Jodoformersatz.

*Alantholessenz.* Enthält die wirksamen Bestandtheile von Inula helenium. Antiphtisicum.

*Alkasal.* Aluminium-Kaliumsalicylat.

*Amidol.* Diamidophenolchlorhydrat. Photographischer Entwickler.

*Aminol.* Aetzkalk und Trimethylamin enthaltende wässerige Lösung.

*Amylen* = Pental = Trimethyläthylen.

*Anästhyl.* Gemisch von 5 Theilen Aethylchlorid und 1 Theil Methylchlorid.

*Anodin.* Augen-Anästheticum unbekannter Zusammensetzung.

*Anthion.* Ueberschwefelsaures Kalium für photographische Zwecke.

*Antibenzinpyrin.* Lösung von Magnesiaseife in Mischung von Benzin und Mineralöl; Mittel zur Verhütung der elektrischen Erregbarkeit des Benzins.

*Anticancrin.* Erysipelserum von Emmerich und Scholl.

*Anticholerin.* Auch Hueppe hat ein solches dargestellt.

*Antinosin.* Natriumsalz des Nosophen.

*Antiphtisin.* Gereinigtes Tuberculin = Tuberculocidin.

*Amygdophenin* = Mandelsäurephenetidin. Antineuralgicum.

*Antipionin.* Ein Natriumpolyborat.

*Antirheumatin* (Antirheumaticum). Gemenge von Methylenblau und Natriumsalicylat.

*Antiseptin.* Gemisch von Zinkjodid, Zinksulfat, Borsäure und Thymol.

*Antistreptococcin.* Gegengift gegen Rothlauf. Von Marmorek in ähnlicher Weise wie das Diphtherieheilserum gewonnen.

*Antitetraizin.* Ein Chininderivat.

*Apolysin.* Monophenetidincitronensäure.

*Aquolin.* Malmittel. Gemisch von Eiweisslösung mit Seife und Fetten.

*Argentamin.* Aethylendiamin-Silberphosphatlösung. Antigonorrhoicum.

*Argonin.* Silber-Alkaliverbindung des Caseïn. Ersatzmittel für Argentum nitricum.

*Benzacetin.* Acetamidomethylsalicylsäure. Antineuralgicum.

*Benzanilid.* Benzoylverbindung des Anilin, analog dem Acetanilid.

*Bismutol.* Scheint ein Gemisch von Bismutum phosphoric. solubile mit Natriumsalicylat zu sein.

*Bismutum phosphoricum solubile.* Wird

1) Pharm. Centralh. 1895, 737.

durch Zusammenschmelzen von Wismutoxyd mit Phosphorsäure und Natron und Pulverisiren der Schmelze erhalten.

*Boldol.* Fractionirtes Destillationsproduct aus Boldoöl. Antigonorrhoicum. Gegen Leberleiden.

*Boral.* Aluminium boro-tartaricum. Adstringens.

*Bordelaiser Brühe.* Hergestellt aus den mit einander zu mengenden Lösungen: Cuprum sulfuricum 8, Wasser 100 — Calcaria usta 1, Wasser 2. Vertilgungsmittel für pflanzliche Schmarotzer.

*Borosal.* Wässerige Lösung eines Borsäure und Salicylsäure haltigen Aluminiumtartrates.

*Brassicon.* Kopfschmerzmittel, besteht aus grüngefärbter Mischung von 2 g Pfefferminzöl, 6 g Kampher, 4 g Aether, 12 g Alkohol, 6 Tropfen Senföl.

*Bromalin.* Hexamethylentetraminbromäthylat. Ersatz der Alkalibromide.

*Bromidia.* Schlafmittel. Wässerig-alkoholische Lösung von Chloralhydrat, Bromkalium, Extr. Cannabis und Extr. Hyoscyami.

*Bromaphtarin.* Gemisch von Eisenoxyd, Calciumoxyd, Calciumcarbonat, Natriumsulfat, Sand, durch alkohollöslichen gelben Farbstoff gefärbt.

*Butyromel* (Butyromiel). Französisches Präparat, als Leberthranersatz vorgeschlagen. Besteht aus 2 Th. frischer Butter, 1 Th. Honig.

*Byrolin.* Enthält Lanolin, Glycerin und Borsäure.

*Carniferrin*[1]). Eisenverbindung der Phosphorfleischsäure, aus Fleischextract gewonnen.

*Cascara Sagrada.* Rinde von Rhamnus Purshiana (Nordamerika).

*Celloidin.* Concentrirtes, gallertartiges Collodium (zur Bereitung von Collodium).

*Ceral* = Wachspaste.

*Chinosol* (?).

*Chloralimid.* Erhalten durch Erhitzen von Chloralammonium auf 100°. Hypnoticum.

*Chlorodyne.* Spirituöse Lösung von Morphinhydrochlorid, Aether, Chloroform und Glycerin.

*Chlorolin.* Flüssiges Antisepticum, Mono- und Trichlorphenole enthaltend.

*Chlorojodolipol.* Chlorsubstitutionsproduct von Phenol, Kreosot und Guajacol.

*Chlorsalol.* Salicylsäureester des Chlorphenols.

*Chroatol.* Terpinjodhydrat, äusserlich bei Geschwüren.

*Citrophen.* Dem Phenacetin analoge Verbindung von 3 Mol. Phenetidin mit 1 Mol. Citronensäure.

*Cocapyrin.* Gemisch von 100 Antipyrin, 1 Cocaïn in Pillenform.

*Coffeïnchloral.* Paarling von Coffeïn und Chloral. Subcutan gegen Verstopfung.

*Cornutin.* Mutterkornalkaloïd.

*Coryl.* Gemisch von Methylchlorid und Aethylchlorid.

*Creosotal* = Kreosotum carbonicum.

*Cresalol.* Salicylsäurekresylester.

*Crystallose.* Saccharinnatrium in Krystallen.

*Cupratin.* Kupfereiweissverbindung, analog dem Ferratin hergestellt.

*Cutal.* Aluminium - boro - tannicum. Adstringens.

*Dermatin.* Salicylsäurehaltiges Gemisch von Stärke und Talk u. dergl.; hautschützendes Toilettemittel.

*Dermol*, angeblich Bismutum chrysophanicum. Handelspräparat jedoch nur Gemenge von Chrysarobin und Wismutsalz.

*Desodor.* Mundwasseressenz, scheint mit Formaldehyd gesättigtes Pfefferminzöl zu enthalten.

*Diaphtol* (Chinaseptol), o-Oxychinolin-m-sulfosäure.

*Diphthericidin.* Kaupastillen, Antiseptica enthaltend, von Bergmann als Vorbeugungsmittel gegen Diphtherie vorgeschlagen.

*Eitnerin.* Ersatzmittel für Eigelb in der Gerberei.

*Emulsin* (!). Unter Druck destillirtes Paraffinöl, soll zur Herstellung von Emulsionen dienen (franz. Präparat).

*Enterol.* Ein Kresolgemisch.

*Ergotininum.* Mutterkornalkaloïd, gefässverengernd, blutstillend.

*Eseridin.* Nebenalkaloïd der Calabarbohnen.

*Eucalyptol.* Kampher des Eucalyptusöls.

*Eudoxin.* Wismuthsalz des Nosophen. Stomachicum.

[1]) C. vergl. auch unter K.

*Fer crémol.* Aus Blutlösung mittelst neutraler Eisenlösung erhaltenes Präparat.

*Ferratin*, ein Eisenpräparat.
1. natürliches, aus Schweinsleber hergestellt,
2. künstliches; Eiweisslösung wird mit Alkali- und Eisentartrat und Natronlauge erhitzt, dann mit Weinsäure gefällt.

*Ferripyrin* / *Ferropyrin* Verbindung aus 3 Mol. Antipyrin und 1 Mol. Eisenchlorid.

*Ferrosin.* Verbindung von Eisenoxyd, Kalk und Albumin. Färbe- und Beschwerungsmittel.

*Formanilid.* Anilid der Ameisensäure. Homologon des Acetanilids.

*Formol.* Wässerige 40%ige Formaldehydlösung.

*Gaduol* = Morrhuol.

*Gallacton.* Aus Magermilch durch Einwirkung des Bacillus peptofaciens entstehende Flüssigkeit, der durch Aufkochen das unverändert gebliebene Milcheiweiss entzogen ist.

*Gallicin.* Methylester der Gallussäure.

*Gallinol* = Gallanol (Gallussäureanilid).

*Glucin.* Zuckerersatzstoff. Erhalten durch Einwirkung von Aldehyden auf Chrysoidine und Sulfurirung der Condensationsproducte.

*Glycerol* = Glycerin (amerik. Bezeichnung).

*Glycin* (photographischer Entwickler), soll Oxyphenylglycocoll sein.

*α-Guajacol* = krystallisirtes Guajacol.

*Guajacolum carbonicum.* Kohlensäureester des Guajacol. Gegen Tuberkulose und Typhus.

*Hämalbumin.* Neues Eisenalbuminat, enthält d. Eiseneiweissverbindungen und die Mineralsalze des Blutes.

*Hämoferrum.* Eiseneiweisspräparat, hergestellt durch Eintrocknen des vom Serum getrennten Blutes im Vacuum.

*Hazeline.* Alkoholisches Destillat aus Cortex Hamamelidis.

*Heilserum.* Blutserum von Pferden und anderen Thieren, die gegen bestimmte Krankheiten immunisirt sind.

*Helcosol.* Wismuthpyrogallat.

*Hypnoacetin.* Acetophenonacetyl-p-amidophenoläther.

*Ingestol.* Magenmittel, enthält Salze, Aether-Weingeist, Eisen.

*Jodoformin.* Geruchlose Verbindung von Jodoform (75 %), wahrscheinlich mit Hexamethylentetramin. Aehnliche Verbindungen sind *Jodoformal*, *Jodoformin-Quecksilber* und *Jod-Jodoformin.*

*Jodogen.* Desinficirende Räucherkerzchen aus Kohle und Kaliumjodat.

*Ionon.* Riechstoff. Isomeres des Iron (Aromas der Iriswurzel). Zeigt reinen Veilchengeruch.

*Isococain.* Benzoylverbindung des rechtsdrehenden Ecgonins, welches aus dem gewöhnlichen Ecgonin durch Erhitzen mit Kalilauge erhalten wird.

*Itrosyl* = Aethylnitrit(?).

*Izal.* Gemenge von Harzseifen mit kresolhaltigen Theerölen.

*Kairolin A.* Aethyltetrahydrochinolin.
„ *M.* Methyltetrahydrochinolin.

*Kaiserbutter.* Mit Lävuloselösung verrührte Butter; bildet mit Wasser leicht Emulsionen.

*Kaseïnsalbe.* Emulsion von Vaselin in glycerin-wässeriger Lösung von Caseinalkalisalzen mit einem Gehalt an Zinkoxyd und Benzoe.

*Katharol* = Wasserstoffsuperoxydlösung.

*Kefyr.* Gezüchtetes Milchferment.

*Kreosal.* Kreosot-Tanninverbindung.

*α-Kreosot.* Dem gewöhnlichen Kreosot entsprechendes Gemisch, welches 25 % kryst. Guajakol enthält.

*Kreosotsaft.* Kreosotmagnesium in Sirup.

*Kresapol.* Kresolseife.

*Kresol purum liquefactum.* Verflüssigtes Ortho-Kresol.

*Kresolin.* Aus rohem Kresol und Harzseife bestehend.

*Lactol.* Milchsäureester des β-Naphthol.

*Lanichol.* Gereinigtes Wollfett.

*Laureol.*
1. Bezeichnung für eine aus Frankreich stammende Pflanzenbutter, sowie
2. für ein noch nicht näher bekanntes Desinfectionsmittel.

*Lépine.* Lösung antiseptischer Stoffe in Wasser. (Quecksilberchlorid 0,001, Karbolsäure, Salicylsäure je 0,1, Benzoësäure, Chlorcalcium je 0,05, Brom 0,01, bromwasserstoffsaures Chinin 0,2, Chloroform 0,2, Wasser 100.)

*Lignosulfin.* Lauge der Sulfitcellulosefabrication. Aetherische Oele und schweflige Säure enthaltend.
*Liquor antihydrorrhoicus.* Alkoholische Lösung gechlorter Aether. Gegen Fussschweiss.
*Lupetazin.* Dimethylpiperazin.
*Lycetol.* Weinsaures Dimethylpiperazin.
*Lysidin.* Aethylenäthenyldiamin. Im Handel als 50%ig. Lösung und als Bitartrat. Gegen Gicht.
*Malton-Wein.* Mit Weinhefe vergohrener Malzauszug.
*Marrol.* Diätetisches Präparat, soll aus Rindermark, Malz- und Hopfenextract bestehen.
*Medulladen.* Extract des Knochenmarkes.
*Morrhuol.* Alkoholisches Extract aus Leberthran.
*Musin.* Tamarindenpräparat.
*Mydrin.* Mischung von Ephedrin und Homatropin.
*Myronin.* Salbengrundlage aus Oleum Chaenoceti, Kaliumstearinat, Wachs und Wasser.
*Natrium tetraboricum neutrale.* Gemisch gleicher Theile Borax und Borsäure.
*Neurodin.* Acetyloxyphenylurethan. Antineuralgicum.
*Neurosin.* Französische Präparate, glycerin-phosphorsaures Calcium enthaltend.
*Nosophen.* Tetrajodphenolphthaleïn.
*Nutrin.* Nährpräparat aus Fleisch.
*Nutrol.* Pepsin und Salzsäure haltiges, „künstlich verdautes" Stärkemehl (= Stärkezucker).
*Odol.* Alkoholische Lösung von Salol, Saccharin, Pfefferminzöl und Spuren anderer Oele.
*Oenoglykose.* In Frankreich hergestellter, angeblich sehr reiner Traubenzucker.
*Orchidin.* Nach Poehl's Methode hergestellter Testikel-Auszug.
*Papier Gautier* besteht aus 2 Filtrirpapierstreifen, von denen einer mit $JK + KJO_3$, der andere mit $KHSO_4$ getränkt ist. Beim Befeuchten tritt allmähliche Jodentwickelung ein.
*Paraform.* Polymerisirtes Formaldehyd.
*Paraldehyd.* Polymerisirtes Acetanilid.
*Papoid.* Eingetrockneter Saft von Carica Papaya.
*Pasta cerata* = Wachspaste.
*Phenatol.* Soll Acetanilid, Coffeïn, Natr. bicarb., — sulfuric., — carbonic., — chlorat. enthalten.
*Phenolein* (?). Darmantisepticum.
*Phönixin.* Tetrachlorkohlenstoff.
*Phosferrin.* Mit Glycerin versetzte Lösung von Eisenchlorid und Phosphorsäure.
*Pinol.* Aetherisches Oel aus Pinus Pumilio (Latschenkiefernöl).
*Prostaden.* Extract der Prostratadrüse.
*Pumiline* = Pinol (?).
*Pyretin.* Amerik. Mittel; soll Gemisch von Acetanilid, Coffeïn, Calcium carbonicum, Natrium carbonicum (gelegentlich auch Bromkalium) sein.
*Resacetin.* Ein Salz der Oxyphenylessigsäure.
*β-Resalgin.* β-resorcylsaures Antipyrin.
*Rhinalgin.* Aus Cacaobutter gefertigte, Alumnol, Menthol und Baldrianöl enthaltende Nasensuppositorien. Gegen Schnupfen.
*Rubrol.* Lösung von Borsäure, Thymol und einem Steinkohlenderivat. Antigonorrhoicum.
*Salifebrin.* Gemenge von Acetanilid und Salicylsäure.
*Saligenin.* Spaltungsproduct des Salicins. Synthetisch aus Phenol und Formaldehyd. Antipyreticum.
*Salactol.* Lösung von salicylsaurem und milchsaurem Natrium in 1%ig. Wasserstoffsuperoxydlösung. Gegen Diphtherie.
*Salazolon* = Salipyrin.
*Salicylacetol* = Salacetol.
*Salipyrazolin* = Salipyrin.
*Salithymol.* Salicylsäurethymolester.
*Salubrin.* Antisepticum, aus 2 Essigsäure, 25 Essigäther, 50 Alkohol, 23 Wasser bestehend.
*Salufer.* Kieselfluornatrium.
*Salvo Petrolia.* Vaselin.
*Sapokresol* = Gemisch von Kaliseife und Rohkresolen.
*Schwefelseife,* Riedel's patentirte = Thiosapol.
*Senecin.* Elixir aus Senecia Jacobaea (Jocobskraut).
*Septentrionalin.* Alkaloïd aus Aconitum septentrionale. Mittel gegen Strychnin- und Wundstarrkrampf.
*Serumpaste.* Sterilisirtes Rinderblutserum mit Zinkoxydzusatz; zu Wundverbänden.

*Solfinol.* / *Solphinol.* Gemisch von Borax, Borsäure und schwefligsauren Alkalien.
*Spasmotin* (Sphacelotoxin). Mutterkornpräparat.
*Spinoferrin.* Aus Spinat hergestelltes Eisenpräparat.
*Stypticin.* Salzsaures Cotarnin. Gegen Gebärmutterblutungen vorgeschlagen.
*Sublimophenol.* Gemisch von Quecksilberchlorid und -phenolat.
*Tannigen.* Diacetylirtes Tannin.
*Terpineol.* Aus Terpinol durch fractionirte Destillation. Fliederduft.
*Terpinol.* Aus Terpinhydrat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Anticatarrhale.
*Teucrin.* Extr. Scordii sterilisatum.
*Thermodin.* Acetyl-p-äthoxyphenylurethan. Antipyreticum.
*Thioresorcin.* Geschwefeltes Resorcin.
*Thiosinamin.* Allylsulfocarbamid. Gegen Lupus und Drüsentumoren. Von Liesegang als photographischer Entwickler empfohlen.
*Thyraden.* Extract der Schilddrüse nach Dr. Haaf und Traczewski (1 g Thyraden = 2 g frische Drüse), soll frei von schädlichen Nebenwirkungen sein.
*Thyreoidin.* Getrocknetes Schilddrüsenpulver von Schafen.
*Traumatol.* Ein durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf reines oder rohes Kresol entstandenes Jodkresol.
*Triformol* = Paraform (polymerisirtes Formaldehyd).
*Tuberkulinose.* Durch Dialyse gereinigtes Tuberkulin.
*Tussol.* Mandelsaures Antipyrin. Gegen Keuchhusten.
*Unguentum Caseïni.* Emulsion von Kaseïn, Aetzalkali, Glycerin, Vaselin, Zinkoxyd und Benzoë.
*Ural* (Uralin) = Chloralurethan.
*Urotropin.* Das aus Formaldehyd und Ammoniak entstehende Hexamethylentetramin. Harntreibendes und harnsteinlösendes Mittel. Entfernt Jodoformgeruch.
*Vaselon.* Fettdestillationsproducte, in Vaselin gelöst; Ersatz des letzteren.
*Vernolith.* Desinfectionsmittel, aus 1 Th. Gastheer und 4 Th. ungelöschtem Kalk.
*Wachspaste.* Gemenge von gelbem Wachs, Cocosöl, Lanolin, Borax und Wasser.

Ein noch ausführlicher gehaltenes *Verzeichniss neuerer Arzneimittel und Desinfectionsmittel* ist in Apoth. Ztg. 1895, 892. 904. 910 veröffentlicht worden.

---

# V. Medicinische Chemie.

Der *Uffelmann'sche Nachweis der Milchsäure im Magensafte* beruht bekanntlich auf der Färbung, welche in dem verdünnten und durch Aether von fremdartigen Stoffen befreiten Magensafte auf Zusatz von Eisenchlorid-Carbollösung eintritt. H. Strauss[1]) modificirte diese Methode; er nahm die Extraction mit Aether ohne Verdampfung des Aethers nach dem Vorgange von Fleischer vor und wählte die Mengenverhältnisse bei der Verwendung der einzelnen Reactionsflüssigkeiten so, dass $^1/_4$ pro Mille enthaltender Magensaft keine oder eine nur kaum sichtbare, ein $^1/_2$ pro Mille und darüber haltender Magensaft eine prachtvolle, fast gesättigte Grünfärbung giebt. In einen 30 cc fassenden cylindrischen Schütteltrichter mit 2 Marken (eine bei 5 cc, die zweite bei 25 cc) wird bis zur Marke 5 Magensaft eingezogen, mit Aether aufgefüllt und kräftig durchgeschüttelt. Nun lässt man durch Oeffnung des unten befindlichen Hahnes die geschichteten Flüssigkeiten bis Marke 5 ablaufen und giesst mit Aq. dest. bis 25 auf. Hierauf werden von einer in 10 Theilen 1 Theil Liq. ferri sesquichlorati enthaltenden Eisenchloridlösung 2 Tropfen zugegossen; das Ganze schüttelt man kräftig um. Die unteren 20 cc der Flüssigkeit färben sich intensiv grün, sobald mehr als 1 $^0/_{00}$, schwachgrün, wenn zwischen 0,5—1 $^0/_{00}$ Milchsäure (nach der Boas'schen Methode bestimmt) vorhanden sind. Die Tropfen müssen stets von gleicher Grösse sein. Durch zahlreiche Versuche will Strauss die Zweckmässigkeit und Zuverlässigkeit der Probe dargethan haben.

Die *Sjöqvist'sche Methode der Salzsäurebestimmung im Magensaft* hat J. Sjöqvist[2]), um die ihr anhaftende Schwierigkeit, Erkennung des Endpunctes der Reaction beim Titriren, zu beseitigen, nach folgendem Princip modificirt: Die auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene Barytlösung wird unter bestimmten Bedingungen mit Ammoniumchromat gefällt, das chromsaure Baryum

---

1) Berl. klin. Wochenschr. 1895, No. 37. 2) Skand. Arch. f. Physiol. V. 277, durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1895, 514.

abfiltrirt und ausgewaschen, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt versetzt. Dabei wird die Chromsäure unter Freiwerden von Jod zu Chromoxyd (Chromchlorid) reducirt, und das freigewordene Jod sodann durch Titriren mit einer Lösung von Natriumthiosulfat bestimmt. — Verf. wendet sich gegen einige seiner Methode gemachten principiellen Einwendungen: 1. Der Einwand, dass das Baryumcarbonat in Wasser nicht ganz unlöslich ist und beim Extrahiren des Glührückstandes etwas zuviel Baryum in Lösung geht, ist richtig, wird aber dadurch compensirt, dass nicht alles Chlor durch Ausziehen mit Wasser zu erhalten ist. 2. Der Einwand, dass beim Glühen von Baryumcarbonat mit Chlornatrium letzteres unter Bildung von Chlorbaryum zerlegt wird, ist richtig, die Zersetzung findet aber nur bei sehr hoher Temperatur statt, welche man überhaupt vermeiden soll. 3. Auch der Einwand, dass das Baryumcarbonat aus im Magensaft enthaltenem Chlorammonium Chlorbaryum bildet, ist zuzugeben, aber nach S. bedeutungslos wegen der jedenfalls nur minimalen Quantitäten Chlorammonium im Magensaft. 4. Die behauptete Zerlegung von Chlorbaryum beim Glühen unter Bildung von Baryumoxyd und Carbonat findet nach S. nicht statt. 5. Der Einwurf von Leo, dass im Magensaft vorhandene Phosphate einen Verlust an Salzsäure bedingen, bespricht S. eingehend und namentlich die Frage, welche Dissociationen stattfinden, wenn mehrere Verbindungen in einer Flüssigkeit gelöst sind. Verf. findet auf physikalischem Wege, dass die Salzsäure sich mit anwesenden Phosphaten umsetzt, dass es also kein Fehler der Barytmethode ist, wenn man mit derselben nicht die ganze ursprüngliche Salzsäuremenge wiederfindet. — Aus den Mittheilungen des Verf. über das Bindungsvermögen des Eiweiss für Säure ist das Resultat hervorzuheben, dass Eieralbumin sich zu Säuren wie eine schwache Base verhält und sein chemisches Aequivalent auf ungefähr 800 geschätzt werden kann. Sehr viel geringer ist das Aequivalent des Peptons (aus Pankreas), nämlich 250.

M. Nencki [1]) hatte bereits im vergangenen Jahre das *Vorkommen von Sulfocyansäure im Magensafte* im reinen und speichelfreien Magensafte von Hunden festgestellt. Er hat jetzt mit grösseren Mengen solchen Magensaftes operirt. Werden 200 cc desselben mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt, so geht die Sulfocyansäure nahezu vollständig in den Aether über. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Neutralisation mit Ammoniak giebt die wässerige Lösung mit Eisenchlorid intensive Rothfärbung, die durch Weinsäure zum Verschwinden gebracht wird und nach Zusatz von Salzsäure wieder auftritt. Cuprisulfat giebt damit eine smaragdgrüne Färbung, und durch Cuprosulfat entsteht ein weisser amorpher Niederschlag von Kupferrhodanür.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 1318.

Frischer Magensaft enthält im Liter etwa 5 mg Sulfocyansäure. — Nencki untersuchte auch Muskelfleisch und Leber vom Hunde auf Sulfocyansäure, jedoch mit negativem Erfolge.

Zur *Bestimmung der Acidität und Alkalinität des Harns;* von E. Freund und G. Toepfer[1]). Eine von Freund angegebene Methode zur Bestimmung von einfach-saurem Phosphat neben zweifachsaurem Phosphat im Harn gründet sich darauf, dass Baryumchlorid mit einfachsauren Phosphaten unlösliches phosphorsaures Baryum bildet, während es mit zweifach phosphorsauren Salzen keinen Niederschlag giebt. Kennt man also den Gesammtgehalt eines Harns an Phosphorsäure und versetzt man den Harn mit Chlorbaryum, so wird die im Filtrat gefundene Menge Phosphorsäure dem zweifach phosphorsauren Kalksalze entsprechen. Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt maassanalytisch durch Uran. Diese Methode hatte Lieblein als nicht ganz genau bezeichnet, da aus einfachsaurem Calciumphosphat durch Baryumchlorid nicht nur einfachsaures Baryumphosphat gefällt werde, sondern auch normales und zweifachsaures Baryumphosphat entsteht. Das letztere aber geht in das Filtrat über und so entsteht ein Fehler von 3,5 % zu Gunsten des zweifach sauren Phosphats. Freund und Toepfer bestreiten an der Hand von Litteraturangaben die Richtigkeit dieses Einwands und traten ferner den von Lieblein gegen ihr Verfahren, Alkalinität und Acidität des Harns durch Verwendung von Phenolphtalein, Alizarin und Poiriers Blau zu bestimmen, erhobenen Bemängelungen entgegen.

Zur schnellen *Filtration kleiner Mengen Harn* wird folgende sehr einfache Methode empfohlen. Man füllt den trüben Harn in ein Reagensglas und verschliesst dieses ziemlich fest mit reiner Baumwolle. Dann stürzt man das so beschickte Glas auf ein dazu passendes leeres Reagensglas und erhitzt den über dem Harn befindlichen leeren Theil des umgestürzten Gefässes langsam und vorsichtig über einer Flamme. Durch die Ausdehnung der Luft wird der Harn durch den dichten Wattepfropfen gepresst und tröpfelt vollkommen klar in das untergestellte Gefäss. Für schnelle Eiweissuntersuchungen u. s. w. mag dies Verfahren recht practisch sein[2]).

Ein neues Verfahren zur *Prüfung von Harnsediment* hat Pollacci[3]) angewendet. Um den Elementen des Harnsediments für unbegrenzte Zeit ihre Form zu erhalten, lässt man den Harn im Kelchglase sedimentiren, giesst die Flüssigkeit ab, setzt zu dem Bodensatz eine genügende Menge Hayem'scher Blutfixationsflüssigkeit (Natr. chlor. 1, Natr. sulf. 1, Hydrarg. bichlor. 0,5, Aq. dest. 200) hinzu, mischt innig, lässt wieder 24 Stunden sedimentiren und wäscht, nachdem die Fixationsflüssigkeit abgegossen worden ist, wiederholt mit destillirtem Wasser aus. In dem so

1) Zeitschr. für physiol. Chemie 1895, 455; s. auch Jahresber. 1894, 380. 381. 2) Amer. Drugg. durch Pharm. Ztg. 1895, 850. 3) Riform. medic. durch Deutsch. Chem.-Ztg. 1895, 350.

behandelten Harnsediment haben Epithelien, Cylinder, Leukocyten und rothe Blutkörperchen ihre unveränderte Form. Um nun ungefärbte Präparate zu erhalten, saugt man mit der Pipette ein wenig Sediment auf, bettet es in Glycerin ein und umkittet den Rand des Deckgläschens mit Lack; um die Präparate zu färben, lässt man ein wenig gleichmässig vertheiltes Sediment auf dem Deckglase lufttrocken werden, färbt mit gesättigter, wässeriger Methylenblaulösung und schliesst in Dammarharz ein. Die hyalinen Cylinder erscheinen dann leicht und gleichmässig blau gefärbt; bei den granulirten sind die Granula auf dem schwachblauen Grunde ausgezeichnet zu sehen.

Zur *Conservirung organisirter Harnsedimente* empfiehlt Bohland[1]) folgendes Verfahren: Das Harnsediment wird durch Absitzenlassen, besser noch durch Ausschleudern, gesammelt, der Harn möglichst vollständig abgegossen, das Sediment mit physiologischer Kochsalzlösung (4 Natriumchlorid, 3 Natriumcarbonat, 1000 Wasser) gewaschen und nun mit Müller'scher Flüssigkeit (20 Kaliumdichromat, 10 Natriumsulfat, 1000 Wasser) übergossen, welche in einem Zeitraum von 14 Tagen 3 bis 4 mal erneuert wird. Nachdem die Müller'sche Flüssigkeit vorsichtig abgehoben worden ist, wird mit Alkohol nachgehärtet, und zwar wird der Alkohol so oft erneuert, bis er völlig farblos bleibt. Die organisirten Bestandtheile des Harnsediments bleiben im Wesentlichen unverändert und erscheinen nur etwas geschrumpft.

Das *Vorkommen von Cylindern im Harn*, welche aus geronnenem Eiweiss bestehen, ist viel häufiger als man bisher annahm, und ist in einer ganzen Reihe von Fällen absolut nicht an die gleichzeitige Begleitung von Albumin geknüpft. Man unterscheidet die Cylinder in echte Gebilde, Pseudogebilde und Cylindroide. Von den echten Cylindergebilden sind es die granulirten (Grundsubstanz hyalin, aber durch organische Substanzen, z. B. Eiweiss, gekörnt) und die rein hyalinen Formen, welche im Harn auch ohne Albumin vorkommen, was die zellige Gebilde tragenden Formen niemals thun. A. Daibes[2]) ist überzeugt, dass der Harn, in welchem Cylinder gefunden werden, auch Eiweiss enthält, welches aber durch die relativ groben chemischen Reactionen nicht nachgewiesen werden kann. Die Cylindroide fand Verf. häufig in Harnen mit grösserer Dichte und reicherem Gehalt an Uraten, speciell Harnsäure, welche aus dem Harn als dichtes umfangreiches Sediment ausfielen. Chemisch sind die hyalinen Cylinder und Cylindroide wenig unterschieden, da sie sich wie echte Cylinder verhalten und sich auch in Essigsäure lösen. Zum mikroskopischen Nachweis empfiehlt Verf. den Harn zu sedimentiren oder zu centrifugiren, das Sediment mit der Pipette auf den Objectträger zu geben und mit Jodjodkaliumlösung (Jod 0,1, Kal. jod. 0,2, Aq. dest. 30 g) zu färben, wodurch die Cylinder

1) Med.-chir. Rundschau 1894, 628.
2) Durch Med.-chirurg. Rundsch. 1894, 702.

charakteristisch gelb gefärbt erscheinen. Der zu untersuchende Harn muss möglichst frisch sein.

Ueber die *Bedeutung der Verdünnung des Harns bei der Untersuchung auf Eiweiss, Zucker und Gallenfarbstoff;* von H. Zeehuisen [1]). 1. Für den Nachweis von Eiweiss mittels der Heller'schen Probe empfiehlt Verf. die Verdünnung bis zum specifischen Gewicht 1005, um Irrthümer durch beim Zusatz von Salpetersäure sich ausscheidende harnsaure Salze, Harze u. s. w. auszuschliessen. Die so angestellte Reaction sieht Verf. neben der Kochprobe als allen anderen neueren Methoden überlegen an. 2. Der günstige Einfluss der Verdünnung für den Nachweis kleiner Mengen Zucker durch Reactionsproben ist bekannt. 3. Auch bei Anstellung der gewöhnlichen Gmelin'schen Probe auf Gallenfarbstoff leistet die Verdünnung des Harns oft gute Dienste.

*Lackmus-Stifte für die Harnanalyse* stellt Th. Christy nach Art der gewöhnlichen Bleistifte her, deren eine Hälfte zur Erkennung der Alkalien, deren andere zum Nachweis der Säuren dient. Zum Gebrauch wird der Stift zugespitzt, befeuchtet, auf Papier abgerieben und dieses als Lackmuspapier verwendet.

Eine *Reaction auf Acetessigsäure im Harn* hat K. A. H. Mörner [2]) angegeben. Versetzt man einen Harn, welcher diese Säure enthält, mit ein wenig Jodkalium und mit reichlichem Eisenchlorid und kocht auf, so entwickeln sich die Augen und Nase stark reizende Dämpfe, welche vom Joddampf durchaus verschieden sind und wahrscheinlich von Jodaceton herrühren. Die Reaction ist ebenso empfindlich als die Eisenchloridprobe.

Zur *Bestimmung des Cystins im Harn* berichtet P. Borissow [3]). Brenzinger hat gefunden, dass salzsaures Cystin mit Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung eine fast ganz unlösliche Verbindung von 3 Mol. Sublimat mit 2 Mol. Cystin liefert, nur dass die Verbindung beim Auswaschen und Trocknen Salzsäure abspaltet. Borissow hat zunächst ermittelt, dass aus reinen wässerigen Cystinlösungen sich unter besonderen Cautelen bis zu 94 % des darin enthaltenen Cystins ausfällen lässt; der Niederschlag enthält 7,11 % S (nicht der Formel entsprechend 6,06 % S) infolge Verlustes der Substanz an Salzsäure beim Erhitzen. Weiter hat Verfasser unter mannigfachen Modificationen das Verfahren bei einem natürlichen Cystinharn versucht; allein das annähernd vollständig abgeschiedene Cystin war immer noch verunreinigt, sodass Verfasser nicht verkennt, dass auch durch das Quecksilberverfahren die Frage der Bestimmung des Cystins im Harn nicht in befriedigender Weise gelöst wird.

C. W. Rockwood [4]) hat in Bestätigung und Ergänzung der Angaben von Siegfried gefunden, dass *Fleischsäure in geringer*

---

1) Zeitschr. f. klin. Med. XXVII. 180. 2) Skand. Arch. f. Physiol. V, 271. 3) Ztschr. f. phys. Chemie XIX, 511. 5) Arch. f. Anat. u. Physiol. 1895, 1.

Menge ein *Bestandtheil normalen Harns* ist, und dass sie hier theilweise als Phosphorfleischsäure auftritt.

Ein *neues Azotometer*, bei welchem Natriumhypobromit zur Zersetzung des *Harnstoffs* benutzt wird, hat Cavallero[1]) beschrieben. Der Apparat wird von der Firma Zambelli u. Co. in Turin angefertigt.

H. Moreigne[2]) hat die von Monfet und Petit angegebene *Methode der Stickstoffbestimmung (im Harn)* einer Nachprüfung unterzogen und gefunden, dass der Quecksilberzusatz zur Schwefelsäure die Ergebnisse beeinträchtigt. Es sei vielmehr besser reine Schwefelsäure anzuwenden, wenngleich dabei eine längere Zeit zur Zerstörung der organischen Substanz erforderlich ist. Auch die Substitution des Quecksilbers durch Kupfersulfat, Mangan, Kaliumpermanganat u. a. liefern kein entsprechendes Resultat. Hinsichtlich der Natriumhypobromitlösung ist zu bemerken, dass dieselbe frisch und ziemlich concentrirt angewendet werden muss und dass sie in völlig gleichbleibender Art darzustellen und vor dem Licht geschützt recht kalt aufzubewahren ist.

Das *Verhalten von Harnsäure, Adenin und Hypoxanthin zu Kupfersulfat und Natriumbisulfit bezw. Natriumthiosulfat* hat M. Krüger[3]) studirt.

Zum *Nachweis von Aceton und Harnsäure* werden folgende Reactionen empfohlen: Man fügt 5—10 Tropfen einer 5%igen Lösung von salzsaurem Dimethylparaphenylendiamin zur verdünnten Acetonlösung hinzu: die violette Farbe geht in Rosenroth und am nächsten Tage in wirkliches Roth über. Im Spectroskop sieht man zwei Streifen analog denen des Oxyhämoglobins. — Um Harnsäure nachzuweisen, verdampft man mit concentrirter Salpetersäure bis zur völligen Trockne und fügt einige Tropfen von obigem Reagens hinzu. Man erhält so eine wunderschöne Blaufärbung mit einem Scheine in's Violette. Die Reaction ist ebenso gut wie die Murexidreaction[4]).

*Phosphormolybdänsäure als Reagens auf Harnsäure* empfiehlt R. Offer[5]). Versetzt man die auf Harnsäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Phosphormolybdänsäurelösung (wie man sie als Alkaloïdreagens benutzt) und hierauf mit einigen Tropfen Kalilauge, so entsteht sofort ein dunkelblauer, metallisch glänzender Niederschlag von molybdänsaurem Molybdänoxyd. Als Mikroreaction ausgeführt, sieht man kleine tiefblaue Kryställchen auftreten. Auf Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst sich der Niederschlag zu einer klaren blauen Flüssigkeit auf. Schon ganz geringe Mengen Harnsäure genügen, um eine deutliche Reaction zu geben; die Reaction ist aber nur anwendbar, wenn Eiweiss mit Sicherheit ausgeschlossen ist, da dieses dieselbe Reaction giebt.

1) Deutsche Med. Wochenschr. 1895, 548; Pharm. Centralh. 1895, 531. 2) durch. Pharm. Post 1895, 79. 3) Zeitschr. f. phys. Chem. XX, 170; Apoth. Ztg. 1895, 398. 4) Répert. de Pharm. 1895, 323.
5) Centralbl. f. Physiol. 1895, 801.

Zur *quantitativen Harnsäurebestimmung* empfiehlt Deroide[1]) eine Modification des Haycrafft'schen Verfahrens. Man verdünnt 50 g des klaren Harns mit 50 g Wasser und fügt 5 cc Ludwig-scher Silberlösung (26 g Silbernitrat in Wasser gelöst, Zusatz von Ammoniak, bis der Anfangs entstehende braune Niederschlag von Silberoxyd wieder in Lösung geht, Auffüllen bis zum Liter) sowie Magnesiamischung hinzu. Der entstandene Niederschlag wird mittels Saugpumpe abfiltrirt, öfters mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und schliesslich völlig abgesaugt, bis er rissig wird. Das Filtrat prüft man auf Silber sowie Chlor. Nach genügendem Auswaschen löst man den Niederschlag auf dem Filter durch Behandeln mit 20—30%iger reiner Salpetersäure auf, wäscht das Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus und titrirt mit Normal-Rhodankaliumlösung; 1 cc derselben entspricht 3,36 mg Harnsäure. Da zugleich mit der Harnsäure auch andere stickstoffhaltige Körper (Xanthin, Hypoxanthin) ausfallen und bestimmt werden, so muss die durch Titration erhaltene Harnsäurezahl, wie Verfasser gefunden hat, um die constante Zahl 11 verringert werden. Der Harn muss frei von Eiweiss und Jodkalium sein. Zur Entfernung des letzteren werden 50 cc Harn mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, genügend Silbernitrat hinzugefügt, der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen, mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Hierauf kann die Flüssigkeit, wie oben angegeben, weiter geprüft werden.

A. Clarency[2]) empfiehlt zur schnellen, genauen und leichten *Ermittelung des Albumins und der Harnsäure* ein optisches Verfahren mittels des Aglotschen Apparates. 20 cc Harn werden bis zur vollständigen Klarheit filtrirt; sollte dieses Schwierigkeiten bereiten, so fügt man $^1/_2$ cc Silbernitratlösung (17 : 1000) hinzu und setzt die Filtration fort. 12 cc des geklärten Harns bringt man nun in eine graduirte Röhre, fügt 8 cc einer 5%igen Lösung von Trichloressigsäure hinzu und kehrt die Röhre 5—6mal um, welche Operation nach 3 Minuten wiederholt wird, worauf die Flüssigkeit in den Apparat gebracht und durch das Opalglas betrachtet wird. Zahlreiche Untersuchungen von reinen und eiweisshaltigen Harnen haben gezeigt, dass das Verhältniss zwischen Menge und Dichte d. h. Länge der Schicht ein einfaches ist und sich durch die Gleichung $E \times Q = C$ ausdrücken lässt. ($E =$ épaisseur, Dichte; $Q =$ quantité, Menge). Als Werth der Constanten C wurde die Zahl 8 . 2 festgestellt. Angenommen, es sei eine Dichte von 14,5 mm nöthig, um das Licht auszulöschen, so ist $Q = \frac{C}{E}$ also $\frac{8.2}{14.4} = 0{,}56$ Eiweiss im Liter. An Stelle der Trichloressigsäure kann auch Esbach'sche Flüssigkeit Anwendung finden, die Constante ist dann $= 5$. — Zur Bestimmung der **Harnsäure** wird der gut durchgeschüttelte Harn (25 cc) mit

1) Med. Rundsch. 1895, 73.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. Ser. 5. T. 30, S. 484.

0,30 Natriumcarbonat versetzt und eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt, um die Harnsäure und ihre Salze wieder in Lösung zu bringen. 20 cc des nach dem Erkalten bis zur vollständigen Klarheit filtrirten Harns werden in einem Reagensglase mit 10 cc Kupferflüssigkeit versetzt, umgeschüttelt, nach 5 Minuten Ruhe in den Apparat gebracht und durch das Opalglas betrachtet. Die erwähnte Kupferflüssigkeit stellt sich Verf. durch Mischen folgender drei sich gut konservirender Lösungen im Augenblicke des Gebrauchs her: Lösung A : 40 Seignettesalz, 20 g Natriumhyposulfit, Wasser ad 250 cc. B : Kupfersulfat 3,5 g, Wasser ad 250 cc. C : Glykosesirup von 36°. Zu 3 cc der Lösung A werden 7 cc der Lösung B und 10 cc des Sirups gefügt. Als Constante wurde hier 5,6 festgestellt. Dieselbe dividirt durch die auf der Gradeintheilung der Röhre abgelesene Zahl (Länge der Flüssigkeitsschicht) giebt direct den Gehalt an Harnsäure im Liter an. Beide angeführten Bestimmungen lassen sich in weniger als einer halben Stunde ausführen, für beide zusammen sind nur 45 cc Harn erforderlich, was in vielen Fällen von nicht unwesentlichem Vortheil sein dürfte.

Das *Ausscheiden einer krystallisirenden Eiweisssubstanz aus dem Harne* einer Frau in nadelförmigen Krystallen beobachtete S. Torup[1]). Dieselbe erwies sich in ihrer elementaren Zusammensetzung sowie auch in ihren Eigenschaften als ein Globulin. Die Versuche, durch Behandlung mit Säure ein Kohlenhydrat abzuspalten, hatten ein negatives Resultat. Dagegen wurde durch 10 %ig. Alkalilauge eine in sechsseitigen tafelförmigen Krystallen erscheinende Substanz abgeschieden, die noch zu untersuchen ist.

D. Sarzin[2]) hat eine grosse Anzahl Harne von den verschiedensten theils fieberhaften, theils nicht fieberhaften Krankheiten auf *Nucleoalbumin untersucht*, stets mit negativem Resultat. In 15 stark eiweisshaltigen Harnen wurde allerdings durch Essigsäure ein schwacher Niederschlag erhalten, derselbe löste sich aber in Essigsäure und nahm bei Salpetersäurezusatz an Menge zu, war also wahrscheinlich Globulin. Verf. bestreitet übrigens das Vorkommen von Nucleoalbuminurie in seltenen Fällen nicht, nämlich bei starkem Zerfall von Nierenepithel.

V. Lieblein[3]) berichtete über die *Eiweissreactionen des Nucleoalbumins*. Selbst aus sehr verdünnter Lösung wird Nucleoalbumin, wie Verf. durch vergleichende Versuche ermittelt hat, durch dieselben Reagentien gefällt wie Eiereiweiss oder Witte'sches Pepton (in Salzwasser gelöst) oder Hofmeister's Eiweisspepton, ausgenommen das Jolles'sche Reagens (gleiches Volumen Salzsäure mit 2—3 Tropfen conc. Chlorkalklösung), welches auch sonst den übrigen Eiweisslösungen gegenüber sich von geringer Empfindlichkeit zeigte. Bei der Untersuchung von Harn auf Eiweiss sind also schwache Reactionen nicht ohne Weiteres auf die Gegenwart von

1) Chem. Ztg. 1895, 557. 2) Diss. Berlin 1894.
3) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1895, 476.

pathologischem Eiweiss zu beziehen; sie können ebenso gut vom Nucleoalbumin des Harns herrühren, insbesondere gilt dies von der Chromsäure, dem Zouchlos'schen Reagens, dem Spiegler'schen Reagens u. A. Auch Metaphosphorsäure und Trichloressigsäure fällen Nucleoalbumin gleichwie Eiweiss.

Aehnlich der neuerdings gefundenen Pentosurie ist eine von Senator[1]) bei gewissen Kranken regelmässig festgestellte *Peptonurie* als neue Krankheitsform zu betrachten. Besonders bei Pneumonie, eitriger Meningitis und Peritonitis, hin und wieder auch bei Gelenkrheumatismus wurde das Vorhandensein von Pepton, bezw. Propepton oder Albumosen im Harn nachgewiesen. Für die Diagnose der eitrigen Meningitis soll der Nachweis von Pepton von grösster Wichtigkeit sein.

Für den *Nachweis von Eiweiss im Harn* hat Adolf Ott[2]) einen kleinen Apparat zusammengestellt, der es namentlich dem Arzte erleichtert, am Krankenbett den Versuch ausführen zu können. Eine bequem in der Tasche zu tragende Holzkapsel enthält ein Probirglas und einen darauf passenden, sehr spitzwinkeligen Trichter. In das Reagensglas passt ein Glasstöpselfläschchen, welches Salicylsulfonsäure enthält. Das zum Filtriren des Harns nöthige Filtrirpapier kann um das Probirglas gewickelt werden. Man giebt einen Krystall der Sulfosalicylsäure in den filtrirten Harn, worauf bei Gegenwart von Spuren Eiweiss eine Trübung, bei grösseren Mengen ein Niederschlag entsteht.

Das *Spiegler'sche Reagens* eignet sich nach M. und A. Jolles[3]) auch zum *Nachweis von Albumosen im Harn*. Eine entstandene Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet, beim Erkalten der Probe aber wieder auftritt, weist auf die Anwesenheit von Albumosen im Harn hin. Eine durch Albumin entstandene Trübung tritt beim Erwärmen noch stärker hervor. — Nach dem Einnehmen von Benzosol wurde von den Verfassern gefunden, dass das Benzosol mit irgend einem Bestandtheil des Organismus durch Paarung eine Verbindung von complicirter Zusammensetzung eingeht, deren Lösung linksdrehende Polarisation zeigt. Man darf daher nach Einnahme von Benzosol keineswegs aus der Linksdrehung des Harns auf Abwesenheit von Zucker schliessen, vielmehr muss man unter allen Umständen sich durch eine zuverlässige Zuckerprobe — am besten mittels der Phenylhydrazinprobe — von der thatsächlichen An- bezw. Abwesenheit von Zucker überzeugen und dann den event. Zuckergehalt quantitativ bestimmen.

J. Evans[4]) kommt auf Grund umfassender Proben zu dem Resultat, dass salpetersaure Ammoniummolybdänatlösung den Vorzug vor den anderen *Eiweiss-Reagentien* verdient. Am nächsten kommt Uraniumacetat, dann erst Pikrinsäure.

---

1) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, 21. 2) Prag. Med. Wochenschr. 1895, 25. 3) Chem. Ztg. 1895, No. 20. 4) Pharm. Journ. Transact. 1895, 913.

Ueber den *Werth verschiedener Eiweissreactionen* berichtet Ad. Ott[1]). Ausser den altbewährten Eiweissproben giebt es noch andere, welche sogar noch empfindlicher sind und die minimalsten Eiweissmengen anzeigen, so das Spiegler'sche Reagens (Hydrarg. bichlor. 8, Acid. tartar. 4, Aq. dest. 200, Glycerin 20), sowie die Sulfosalicylsäure. Insbesondere empfiehlt sich letztere für die Praxis; man schüttelt einige Krystalle in das Reagensglas und löst diese in dem zuvor filtrirten Harn; bei Anwesenheit von Eiweiss entsteht sofort eine Trübung. Enthält der Harn Pepton oder Albumosen, so verschwindet der entstandene Niederschlag beim Kochen, um beim Erkalten wieder zum Vorschein zu kommen. — Als ausserordentlich empfindlich muss auch das Millard'sche Reagens (Acid. carbol. 7,7, Acid. acet. 27,21, Liq. Kali caust. 85,33 g) bezeichnet werden, da es die geringsten Spuren Eiweiss anzeigt. Es ist noch empfindlicher als das Tanret'sche Reagens (Kal. jod. 3,32, Hydrarg. bichlor. 1,35, Acid. acet. 20 cc und die Lösung auf 60 cc verdünnt). Die bei den beiden letztgenannten Reagentien bei grösserem Urat- und Peptongehalt des Harns entstandene Trübung verschwindet beim Erwärmen. — Am schwachsten erwies sich die von Rosenbach empfohlene Chromsäurelösung. — Untersuchungen an Kranken sprechen zu Gunsten der Ansicht, dass die Einfuhr von Eiereiweiss in den Magen eine „alimentäre Albuminurie“ herbeizuführen vermag. Immerhin erscheint das Eiweiss nur in geringer Menge und nur auf kurze Zeit im Harn, und auch nicht bei allen mit Eiweiss genährten Personen, so dass also hier noch unbekannte individuelle Einflüsse mitzusprechen scheinen.

Bei der *Eiweissbestimmung im Harn nach Esbach* können Irrthümer eintreten, indem es sich a) um einen Niederschlag von krystallisirter Harnsäure und b) um einen amorphen Niederschlag von Uraten handelt. Tauret's Reagens kann zu Irrthümern führen, wenn der Harn harnsaure Salze im Excess oder Kalksalze in grosser Menge enthält. Beim Millard'schen Reagens können dieselben Irrthümer unterlaufen. Angesichts dieser möglichen Irrthümer ist es daher nach Alison[2]) nöthig, unabhängig von der mikroskopischen Untersuchung, die mit obigen Reagentien erhaltenen Resultate nachzuprüfen und nicht das klassische Verfahren der Eiweissbestimmung im Harn (Ansäuern desselben, Sättigen mit Magnesiumsulfat, Filtriren und Kochen) zu vergessen.

*Esbach's Albuminimeter* hat auch nach Versuchen von Mercier[3]) mehrere Uebelstände aufzuweisen. Der hauptsächlichste davon ist der, dass die Pikrinsäure in der Kälte gleichzeitig mit dem Eiweiss auch Peptone, Alkaloïde, Antipyrin ausscheidet. Hat der verwendete Cylinder einen runden statt einen flachen Boden, so functionirt die Scala bei niedrigem Eiweissgehalt überhaupt nicht. Ausserdem variirt das Volumen des Nieder-

1) Arch. f. klin. Med. 53, Heft 5 u. 6. 2) durch Deutsch. Chem. Ztg. 1895, 350. 3) Jour. de Pharm. d'Anvers 1895, 227.

schlags innerhalb der festgesetzten 24 Stunden je nach der Dichte des Harns. Ferner ist es schon vorgekommen, dass das Albuminimeter nur Spuren von Eiweiss anzeigte, während man gewichtsanalytisch 2—4 g pro Liter fand. Jedenfalls empfiehlt es sich, den Harn vor Anwendung der Esbach'schen Methode auf Peptone etc. zu prüfen und im Zweifelsfalle die gewichtsanalytische Methode auszuführen.

Zu der *Bestimmung von Eiweiss nach der Methode von Mehu* (Fällung durch Carbolsäurelösung und Auswaschen mittels kochenden, mit Carbolsäure gesättigten Wassers) bemerkt L. Ruizaud[1]), dass Verluste in erheblichem Maasse stattfinden. Es geht beim Auswaschen Eiweiss mit in das Filtrat, welch letzteres milchig getrübt wird und beim Stehen Eiweissstoffe absetzt. Nach den Versuchen des Verf. lässt sich dieser Verlust vermeiden, wenn an Stelle der kochenden gesättigten Carbolsäurelösung, kalte 3—4%ige verwendet wird. Durch diese Abänderung wird auch das sonst recht langsame Filtriren wesentlich beschleunigt.

Zur *Bestimmung von Globulin neben Albumin im Harn;* von A. Daiber[2]). Der albuminhaltige Harn wird in einem Becherglase im Ueberschusse mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch die Ausfällung der Eiweisskörper bewerkstelligt wird; man kann auch den Harn vorher im Vacuum bei 35—37° stark einengen, worauf nur sehr wenig Alkohol zur Abscheidung der Albumine gebraucht wird. Nachdem man den Niederschlag einige Stunden der Ruhe überlassen hat, bringt man das inzwischen vollständig ausgeschiedene Eiweiss auf ein Filter und wäscht nach dem Abfiltriren mit warmem, destillirtem Wasser aus. Der Niederschlag sammt Filter wird zweckmässig in ein Becherglas gegeben, entweder warmes destillirtes Wasser zugefügt oder das Wasser im Becherglase auf 30° erwärmt, hierauf tropfenweise so viel verdünnte Essigsäure als zur Lösung der Eiweisskörper nöthig ist, hinzugegeben; eventuell erwärmt man das Ganze auf der Asbestplatte so lange, bis Lösung erfolgt ist. Allenfalls vorhandenes Mucin wird durch dieses Verfahren von vornherein abgeschieden. Das in der Flüssigkeit liegende Filter wird nach Lösung der Eiweisskörper ausgepresst und entfernt. Sollte die Lösung durch Harnfarbstoff noch irgendwie gefärbt oder getrübt sein, so fügt man etwas fein zerriebene Thierkohle (Carbo carnis) hinzu, wodurch man eine völlige Klärung, wie auch Befreiung von Harngeruch erzielt, und die abfiltrirte Flüssigkeit ist dann farb- und geruchlos. Das Filtrat wird nun in vorsichtiger Weise mit Natriumcarbonatlösung (Natrium carbonicum pur. cryst. 1, Aqua destillata 4) neutralisirt, resp. mit einem kleinen Ueberschuss der Lösung versetzt, bis amphotere oder schwach alkalische Reaction auftritt. Ist die Reaction richtig gestellt, so schichtet man die Flüssigkeit mit der anderthalb- bis zweifachen Menge einer con-

1) Journ. de Pharm. et de Chemie T. 29, 364.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895.

centrirten Lösung von Ammoniumsulfat (1 : 2). Die Schichtung geschicht zweckmässig bei Zimmertemperatur oder noch besser bei einer Temperatur von 30°, wobei das Globulin sich als feinflockiger, schneeweisser Niederschlag abscheidet. Derselbe kann nun auf einem Filter gesammelt und nach seiner Auswaschung mit warmem destillirtem Wasser in bekannter Weise quantitativ verwerthet werden. Eine schwache Kochsalzlösung (1 %) löst das ausgeschiedene Globulin wieder, aus welcher Lösung es beim Erhitzen wiederum ausfällt. Was das Serumalbumin anbelangt, so ist dasselbe in der Lösung des Ammoniumsulfats enthalten. Kocht man diese Lösung, so fällt das Albumin aus und kann ebenfalls in der bekannten Art quantitativ bestimmt werden. Manchmal kommt es vor, dass das Globulin bereits schon bei der Neutralisation der Essigsäurelösung (siehe oben) flockig ausfällt. Die gleiche Erscheinung tritt zuweilen auch auf einen geringen Ueberschuss von Natriumcarbonat hin ein. (Dieses Verhalten spricht doch dafür, dass das Serumglobulin sehr wahrscheinlich aus einigen, chemisch differirenden Globulinen bestehen dürfte.) Aus der Natriumcarbonatlösung resp. der amphoteren oder schwach alkalischen Flüssigkeit, in letzterem Falle nach vorhergegangener Ansäuerung, erhält man das Serumalbumin durch Kochen. — Die bisherigen Methoden des Nachweises von Globulin neben dem Serumalbumin liessen das Globulin nicht in dieser typisch ausgeprägten Weise isoliren, wie es Daiber's Methode gestattet. Es mag dies auch der Grund sein, dass man dem Globulin neben dem Serumalbumin relativ selten begegnet, indem die directe Behandlung des Harns mit Ammoniumsulfat oder Magnesiumsulfat in den meisten Fällen keine befriedigenden Resultate liefert. Daiber erhielt z. B. in fast allen Fällen von eiweisshaltigen Harnen, bei Cystitis, Nephritis etc., stets neben Serumalbumin Globulin und zwar oft in Mengenverhältnissen, welche diejenigen des Serumalbumins weit überragten und die bewiesen, wie die Globulinurie denn doch nicht zu den seltenen Fällen gehört, wie man jetzt glaubte.

Zur *densimetrischen Bestimmung des Eiweisses* hat Th. Lohnstein[1]) ein Verfahren angegeben. Derselbe hat ein Gewichtsaräometer construirt, welches unbelastet bei 15° in einer Flüssigkeit von 0,99 dicht bis zum oberen Rande des abgeschliffenen cylindrischen Endstücks einsinkt und auf dessen oberer Belastungsschale aufgelegte Gewichte beim Eintauchen in specifisch schwerere Flüssigkeiten bis zur 5. Decimale exacte Ablesungen ermöglichen. Bestimmt man nun in einer eiweisshaltigen Flüssigkeit das spec. Gewicht, nachdem durch Erhitzen (event. unter Essigsäurezusatz) das Eiweiss coagulirt, abfiltrirt und das Filtrat nebst Waschwasser auf ein rundes Volumen gebracht ist, und ebenso in der gleichen Probe ohne Erhitzen, die auf dasselbe Volumen gebracht worden ist, so ergiebt die Differenz zwischen dem letzteren und

1) Pflüger's Arch. Bd. 59, 479, Bd. 60, 136; durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1895, 516.

dem ersteren Werth, mit dem Factor 720 multiplicirt, den Eiweissgehalt. Selbstverständlich sind beide Bestimmungen bei der nämlichen Temperatur auszuführen. Noch einfacher erscheint es, zur Verhütung der Verdunstung bei der Eiweisscoagulation die Probe (etwa 250 cc) in einem 300 cc fassenden, oben mit einer Erweiterung versehenen Kolben mit 20 cc Olivenöl überschichtet, zu erhitzen und nach dem Abkühlen auf gleiche Temperatur, wie die noch eiweisshaltige Probe, im Filtrat das specifische Gewicht zu bestimmen. Controlbestimmungen lehrten, dass die Abweichung gegenüber der Wägung des Eiweisses höchstens in der 2. Decimale der Eiweissprocente liegt. — Ein zweites Verfahren besteht darin, dass man das aus einer bestimmten Flüssigkeitsmenge auscoagulirte und auf dem Filter ausgewaschene Eiweiss in einem bestimmten Volumen concentrirter Lauge löst; aus der Zunahme des specifischen Gewichts der letzteren gegenüber der eiweissfreien Lauge lässt sich durch Multipliciren mit dem Factor 402,5 der Eiweissgehalt ermitteln. Auch hier ist die Differenz gegenüber der Wägung des Eiweisses meist nur 1 %.

Eine von Riegler[1]) angegebene Methode zur *Bestimmung des Eiweisses im Harne mittels des Refractometers* beruht auf der Eigenschaft, welche das Asaprol besitzt, in saurer Lösung sämmtliche Eiweisskörper vollständig zu fällen, ferner dass der Niederschlag, eine Verbindung des Eiweisses mit der β-Naphthol- und Monosulfonsäure, in einer verdünnten Kali- oder Natronlauge löslich ist, und dass der Brechungsexponent dieser Lösung von dem Albumingehalte derselben abhängt. Es wurde zunächst das Verhältniss zwischen Concentration der alkalischen Lösung des Albuminniederschlages und deren Brechungsexponenten festgestellt und gefunden, dass die Differenz zwischen den Brechungsexponenten der Albuminlösung und den der Kalilauge für 1 g Albumin im Mittel 0,0054 beträgt; um die Rechnung zu vereinfachen, kann man die Hunderttausendstel als ganze Zahlen betrachten und danach die Differenz der beiden Brechungsexponenten für 1 g Albumin = 540 feststellen. Ausführung: In ein Becherglas von ungefähr 100 cc Inhalt bringt man 50 cc Harn, fügt 5 cc Asaprolreagens hinzu, rührt mittels eines Gummiwischers gut um und erwärmt bis auf ca. 60°; der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und mit ungefähr 150 cc Wasser gewaschen; das Filter mit dem Niederschlage wird zwischen Filtrirpapier abgepresst, der Niederschlag vom Filter heruntergenommen und in einen Cylinder von ca. 50 cc Inhalt gebracht; man fügt nun aus einer Bürette genau 25 cc einer ca. $^1/_{10}$ N.-Kalilauge hinzu, schliesst mittels eines Stopfens und schüttelt kräftig durch, bis der Albuminniederschlag sich vollständig gelöst hat. Diese Lösung wird mittels des Refractometers auf ihren Brechungsexponenten untersucht; unmittelbar darauf bestimmt man den Brechungsexponenten der Kalilauge. Die Differenz dieser beiden Brechungsexponenten,

1) Wien. Med. Bl. 1895, No. 48.

dividirt durch 540, ergiebt die Albuminmenge, welche in 50 cc Harn enthalten ist. Beispiel:

| | | |
|---|---|---|
| Brechungsexponent der Albuminlösung . . | = | 1,33658 |
| Brechungsexponent der Kalilauge . . . . | = | 1,33450 |
| Differenz | = | 0,00208 |

folglich $\frac{208}{540}$ = 0,3852 Albumin in 50 cc oder 0,7704 in 100 cc Harn.

Ueber *Asaprol als Reagens auf Eiweiss, Albumosen, Peptone und Pepsin* berichtet E. Riegler[1]). Zur Ausführung der nachfolgenden Reactionen bediente sich Verf. einer 10 %ig. wässrigen Asaprollösung in der Art, dass er in ein Reagensglas etwa 4 cc der betreffenden Lösung brachte, alsdann 1—2 Tropfen conc. Salzsäure und schliesslich 10 Tropfen Asaprollösung hinzufügte. Riegler hat folgende Eigenschaften des Asaprols festgestellt: 1. Eine mit Salzsäure angesäuerte Eiweisslösung wird durch Asaprol gefällt. Der Niederschlag verschwindet beim Erwärmen nicht. 2. Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Albumosen und Peptonen wird ebenfalls durch Asaprol gefällt; der Niederschlag verschwindet beim Erwärmen und erscheint nach dem Erkalten wieder. 3. Eine Pepsinlösung wird in salzsaurer Lösung durch Asaprol gefällt; der Niederschlag verschwindet beim Erwärmen, erscheint aber beim Erkalten wieder. 4. In neutraler Lösung werden Eiweiss, Albumosen, Peptone und Pepsin nicht gefällt. 5. Die Empfindlichkeit der Reaction auf obige Körper ist eine grosse; Lösungen von 0,01 % werden deutlich getrübt oder auch gefällt. — Zum *Nachweis von Eiweiss im Harn* mittels Asaprol werden 4 cc Harn mit 1—2 Tropfen Salzsäure und 10 Tropfen Asaprollösung versetzt; selbst Spuren Eiweiss geben sich durch eine deutliche Trübung zu erkennen, welche auch beim Erwärmen nicht verschwindet. Albumosen und Peptone lassen sich durch obige Reaction ebenfalls auffinden; die entstehende Trübung oder der Niederschlag verschwinden beim Erwärmen, erscheinen aber nach dem Erkalten wieder. Treten Albumosen und Peptone neben Eiweiss im Harne auf, so werden ebenfalls 4 cc desselben mit 1—2 Tropfen Salzsäure und 10 Tropfen Asaprollösung versetzt, aufgekocht und heiss filtrirt. Falls Eiweiss vorhanden ist, wird es auf dem Filter bleiben; das Filtrat wird nach dem Erkalten getrübt werden, falls Albumosen oder Peptone vorhanden sein sollten.

E. Riegler[2]) hat wie das Asaprol so auch das *Aseptol auf sein Verhalten zu Eiweisskörpern* geprüft und folgende Thatsachen festgestellt: 1. Eine Albuminlösung wird durch Aseptol gefällt; der Niederschlag verschwindet nicht beim Erwärmen. 2. Eine Lösung von Albumosen und Peptonen wird ebenfalls durch Aseptol gefällt; der Niederschlag verschwindet beim Erwärmen, erscheint aber nach dem Erkalten wieder. 3. Die Empfindlichkeit der

1) Wien. klin. Wochenschr. 1894, 981.
2) Wien. Med. Bl. 1895, 551.

Reaction ist eine solche, dass eine Albuminlösung im Verhältniss 1 : 20000 durch Aseptol noch getrübt wird. In Folge dieser Eigenschaften lässt sich Aseptol (Orthophenolsäure) sehr gut als Reagens auf Eiweiss im Harn verwenden. Man versetze 5 cc Harn mit 15—20 Tropfen einer $33^1/_3$ %igen Aseptollösung; selbst Spuren von Eiweiss werden sich durch eine deutliche Trübung wahrnehmen lassen. Die Entfernung des Eiweisses aus einem zuckerhaltigen Harn zu analytischen Zwecken lässt sich mittels Aseptol sehr gut durchführen. Man versetze 20 cc Harn mit 2—3 cc Aseptollösung, filtrire den Niederschlag ab und benutze das Filtrat, noch besser das Waschwasser des durch Aseptol bewirkten Eiweissniederschlages, zum Nachweis des Traubenzuckers. — Dennoch zieht Verf. das Asaprol (Asaprol 10 g, Wasser 90 cc und conc. Salzsäure 10 cc und Filtriren) als Reagens auf Eiweisskörper vor, da es sich ohne Veränderung zu erleiden aufbewahren lässt, während Aseptol, namentlich durch das Licht, sich zersetzt. Verf. hat neuerdings das Asaprol zu einer *quantitativen Eiweissbestimmung im Harn* verwerthet auf Grund der Beobachtung, dass die Höhe des Niederschlages von der Albuminmenge abhängt. Man bedient sich hierzu einer Eprouvette, welche eine Höhe von 20 cm, einen Durchmesser von 1 cm besitzt und bis zu der Höhe, welche einem Inhalte von 11 cc entspricht, in $^1/_{10}$ cc getheilt ist. Der eiweisshaltige Harn wird zur Hälfte mit Wasser verdünnt, gut durchgemischt, und von diesem Gemische in die Eprouvette genau 10 cc eingegossen; nun fügt man 1 cc des Asaprolreagens hinzu, kehrt die Eprouvette 20 mal um und stellt sie 24 Stunden bei Seite. Verf. fand folgende Zahlen (als Volumen des Niederschlages in cc ausgedrückt):

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Für | 1 | pro | mille | Albumin | 1,0 | cc |
| „ | 2 | „ | „ | „ | 1,7 | „ |
| „ | 3 | „ | „ | „ | 2,7 | „ |
| „ | 4 | „ | „ | „ | 3,2 | „ |
| „ | 5 | „ | „ | „ | 3,7 | „ |
| „ | 6 | „ | „ | „ | 4,2 | „ |

Werden die entsprechenden Eiweissmengen mit 2 multiplicirt, so ergiebt sich die Eiweissmenge in einem Liter Harn. Natürlich ist diese Bestimmungsmethode eine nur approximative.

Ein *Harn, welcher neben Gallenfarbstoffen nach Gebrauch von Rheum auch Chrysophansäure enthielt*, zeigte nach Süss[1]) die Gmelin'sche Reaction auf Fliesspapier in unverminderter Schärfe. Mit Alkali versetzt, färbte sich der betreffende Harn, wie vorauszusehen war, dunkelroth, während Salzsäure eine Gelbfärbung, wie solche für gewöhnlich bei Gegenwart von Chrysophansäure eintritt, nicht hervorrief. Derselbe Harn war noch auf Eiweiss zu prüfen. Die Kochprobe (Coagulationsmethode) ergab anfangs negatives Resultat, erst nach 5 Minuten schied sich Eiweiss aus. Bei Anwendung der Heller'schen Probe — Salpetersäure mit fraglichem

1) Pharm. Centralh. 1895, 521.

Harne überschichtet — trat sofort der weisse, undurchsichtige Albuminring auf. Hierbei werden auch die primären Albumosen (Proto- und Heteroalbumose) gefällt, die ja bekanntlich bei der Kochprobe nicht ausgeschieden werden. Nächst der Spiegler'schen Probe dürfte die Heller'sche überhaupt wegen ihrer Empfindlichkeit (bei 1 : 50000 noch genau) und Zuverlässigkeit der Kochprobe vorzuziehen sein; etwaige Ausscheidungen von Harnsäure, salpetersaurem Harnstoff und von Harzsäuren durch die Salpetersäure lassen sich leicht durch Verdünnen des Harns mit Wasser resp. Zusatz von Alkohol, welcher die Harzsäuren löst, vermeiden. Etwa vorhandenes echtes Mucin giebt nur einen opalisirenden, beim Umrühren verschwindenden Ring.

Zur bequemeren Ausführung der von Ad. Jolles (s. Jahresber. 1894, 389) angegebenen practischen Methode zum *qualitativen Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn* macht der Verfasser[1]) neuerdings folgende Angaben: Statt des Abpipettirens von Chloroform und Niederschlag verwendet man mit Vortheil einen Schüttelcylinder von 15 mm lichter Weite und ca. 300 mm Höhe, der im Wesentlichen das Aussehen einer gewöhnlichen Glashahnbürette hat. Unten ist der Cylinder konisch verjüngt, an welche Verjüngung eine birnenförmige, ca. 10 cc fassende Ausbauchung sich anschliesst, die in ein mit seitlich eingeschliffenem Glasstöpsel versehenes enges Rohr endigt. Die unten angebrachte konische Verjüngung trägt wesentlich dazu bei, dass der Niederschlag nicht an den Wandungen haften bleibt, sondern sich im unteren Theile bez. in der birnenförmigen Ausbauchung mit dem Chloroform gemeinsam absetzt, wobei beim Oeffnen des Hahnes Niederschlag und Chloroform leicht von der darüber stehenden Harnflüssigkeit getrennt werden können. Ferner bringt Jolles, um das häufig vorkommende Hinausspritzen des Niederschlags zu vermeiden, das Chloroform und den Niederschlag nicht in ein Reagensglas, sondern in eine entsprechende Porcellan- oder Glasschale, welche dann für einige Minuten auf ein kochendes Wasserbad gesetzt wird. Nach etwa 5—10 Minuten ist das Chloroform verdunstet, alsdann lässt man die Schale erkalten und bringt auf einige Stellen des Niederschlags vorsichtig 1—2 Tropfen der concentrirten Salpetersäure. Bei Gegenwart der geringsten Gallenfarbstoffmengen beobachtet man das Auftreten des charakteristischen grünen und blauen Ringes. Die Probe ist derart empfindlich, dass sie von Jolles zum Nachweis geringer Gallenfarbstoffmengen im Harn auf das Wärmste empfohlen wird. — Zur annähernden quantitativen Bestimmung von Gallenfarbstoff im Harn empfiehlt Jolles[2]), 5—25 cc des filtrirten Harns (am besten in der oben beschriebenen calibrirten Röhre mit Hahn) mit 5 cc Chloroform, 10 cc einer 20 %ig. Chlorbaryumlösung und 2 cc einer 2 %ig. Schwefelsäure zu versetzen, mehrere Minuten zu schütteln und hierauf das Chloroform nach

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1895, 460.
2) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, Beil. S. 79.

dem Absetzen vom Harn zu trennen. Bei mehr als 10 cc Harn empfiehlt es sich, mehrmals mit 5 cc Chloroform zu schütteln. Das Chloroform enthält dann das gesammte Bilirubin und wird mit einer alkoholischen $^1/_{100}$-Normaljodlösung titrirt. Als Indicator dient Stärkelösung. Durch Zusatz der Jodlösung tritt erst Grünfärbung ein, dann, wenn alles Bilirubin oxydirt ist, Blaufärbung durch die Stärke. Der so constatirte Jodüberschuss wird dann mit $^1/_{100}$-Normalnatriumthiosulfatlösung zurücktitrirt. 0,00127 g Jod entsprechen 0,00144 g Bilirubin. Jolles hat sich überzeugt, dass die Fehler, welche der Methode anhaften, und welche ihre Schärfe etwas verringern, für den practischen Gebrauch unwesentlich sind. Jedoch glaubt der Referent der Deutschen med. Wochenschr., H. Rosin, dass bei Harnen, die, wie z. B. gerade icterische Harne, sehr reich an Harnsäure sind (auch wenn dieselbe sich im frischen Harn in Lösung erhalten hat), mindestens eine vorherige Verdünnung empfehlenswerth sein dürfte.

Ueber das *Auftreten und den Nachweis von Urobilin im normalen und pathologischen Harn;* von Adolf Jolles[1]. Aus den Untersuchungen geht die wichtige Thatsache hervor, dass zuweilen in Harnen Farbstoffe auftreten, welche mit grösster Wahrscheinlichkeit als identisch mit den höheren Oxydationsproducten des Bilirubins angesehen werden können, dass jedoch diese Farbstoffe auf Grund unserer bisher üblichen Proben zum Nachweis des Urobilins im Harn leicht für Urobilin-Farbstoffe, also für Reductionsproducte des Bilirubins (Hydrobilirubin) gehalten werden können. Die eigentlichen Urobiline, die Reductionsproducte des Bilirubins, welche richtiger als pathologische Urobiline zu bezeichnen sind, unterscheiden sich wesentlich von jenen im Harn vorkommenden Urobilinarten, welche sich in ihren Eigenschaften mit den höheren Oxydationsproducten des Bilirubins identificiren lassen und vom Verfasser als „physiologische Urobiline“ bezeichnet werden. Beide Urobilinarten sind dadurch wesentlich unterschieden, dass die physiologischen Urobiline nach erfolgter Oxydation mit einer Hüblschen Jodlösung oder Salpetersäure weder Fluorescenz noch ein eigenartiges Spectrum zeigen, während die pathologischen Urobiline nach der gleichen Behandlung weder in ihrem optischen Verhalten, noch in ihrer Fluorescenz eine Veränderung aufweisen. Allerdings ist das Verfahren der vollständigen Isolirung der betreffenden Farbstoffe etwas complicirt und langwierig. Es lässt sich aber auch das pathologische Urobilin nach einem einfachen Verfahren identificiren. Dasselbe beruht darauf, dass das pathologische Urobilin im isolirten Zustande bekanntlich einen scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen *b* und *F* erkennen lässt, während die normalen Urobiline einen nach beiden Seiten unregelmässig verlaufenden Absorptionsstreifen zwischen dem grünen und blauen Theile des Spectrums zeigen. Ferner tritt das pathologische Urobilin im Harn entweder in Form des charakteristischen rothen

1) Pharm. Centralh. 1895, 681.

Farbstoffes auf, welcher namentlich im isolirten Zustande scharf sichtbar wird, oder in Form eines braunen bis braunrothen Chromogens, welches nach erfolgter Isolirung durch Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure die charakteristische rothe Farbe annimmt. Zum Nachweise des pathologischen Urobilins im Harn ist es nun unbedingt nothwendig, dasselbe möglichst vollständig aus dem Harn zu isoliren, um dann dessen charakteristische Eigenschaften mit Sicherheit feststellen zu können. Jolles empfiehlt nachstehendes empfindliche Verfahren zum Nachweise des pathologischen Urobilins im Harn: In einem mit einem Glasstöpsel versehenen Glascylinder fügt man zu 50 cc Harn 5 cc einer verdünnten frisch bereiteten Kalkmilchlösung und 10 cc Chloroform hinzu und schüttelt das Ganze mehrere Minuten kräftig durch. Alsdann lässt man den Cylinder einige Minuten stehen, wobei sich das Chloroform und der Niederschag zu Boden setzen. Letztere lässt man in eine kleine Porcellanschale abfliessen, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, verreibt den Rückstand mit ca. 5 cc verdünntem Alkohol (ca 30 Vol.-Procent) unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure und filtrirt. Bei Gegenwart von pathologischem Urobilin erscheint das Filtrat braunroth bis granatroth, zeigt bei passender Verdünnung das charakteristische scharf begrenzte Spectrum zwischen den Frauenhofer'schen Linien *b* und *F*, und zwar näher an *F*, und grüne Fluorescenz der ammoniakalischen mit Chlorzink versetzten Lösung. Schüttelt man einen Theil des Filtrates mit Amylalkohol, so nimmt letzterer den Farbstoff auf und zeigt ebenfalls das sehr scharf begrenzte Absorptionsspectrum.

Den *Nachweis eines hämatoporphyrinähnlichen Farbstoffs in normalem Harn* führte Saillet[1]). Essigäther nahm aus dem Harn etwa 2 g des Farbstoffs auf. Der bei Verdunsten des Essigätherauszuges bleibende Rückstand löst sich in Aether um so vollständiger, je mehr die Einwirkung des Lichtes ausgeschlossen war. Der Aetherauszug enthielt Urobilinogen und einen zweiten Farbstoff Urospectrin. Man setzt ihn dem Licht aus, um das Urobilinogen in Urobilin überzuführen, und schüttelt mit Wasser, welches nur Urobilin aufnimmt. Das Urospectrin zeigt nach Verf. in ätherischer und alkalischer Lösung 4 Absorptionsstreifen, in saurer 2 und ist dem Hämotoporphyrin ähnlich, jedoch von ihm verschieden.

Auch A. Garrod[2]) hat im Harn von 20 gesunden Personen constant Spuren von *Hämatoporphyrin* gefunden. Zur Herstellung einer für die spectroskopische Untersuchung geeigneten Lösung wurde der Erdphosphatniederschlag in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol gelöst, die Lösung mit Ammoniak alkalisirt, der entstandene Niederschlag in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Chloroform geschüttelt, welches das Hämatoporphyrin aufnimmt. Die Chloroformlösung zeigt das alkalische Hämatoporphyrinspectrum. Durch

1) Durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1895, 476.
2) durch Apoth. Ztg. 1895, 379.

Verdampfen der Chloroformlösung und Aufnahme des Rückstandes mit salzsäurehaltigem Alkohol wurde das saure Hämatoporphyrin erhalten.

Eine Harnprobe wurde wegen Verdachtes von *Sulfonalvergiftung* von H. Kämmerer[1]) mit positivem Erfolg auf *Hämatoporphyrin* geprüft; insbesondere konnten beim Erhitzen des durch Zusatz von Alkohol zu dem Harn ausgefällten Niederschlages Dämpfe erhalten werden, welche einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan intensiv kirschroth färbten. Weiter erhielt man durch Fällen mit Bleiacetat und Versetzen des gereinigten Niederschlags mit Salzsäure eine braunrothe Lösung, welche die Absorptionsbänder des Hämatoporphyrins deutlich erkennen liess.

A. Baisch hatte in einer früheren Veröffentlichung über die *Natur der Kohlehydrate des normalen Harns* angegeben, dass sich im normalen Harn 3 Arten von Kohlehydraten finden: 1. Traubenzucker, 2. Dextrinartige Substanz (Thier-Gummi), 3. ein Kohlehydrat, welches mit Hefe nicht vergährbar ist und ein Osazon liefert, das niedriger schmilzt als Glykosazon. Verf.[2]) hat nunmehr festgestellt, dass dieses 3. Kohlehydrat mit Isomaltose identisch ist.

Die *Entfärbung zuckerhaltigen Harns mit Thierkohle* zum Zweck der polarimetrischen Bestimmung des Zuckers hat nach Huppert den Nachtheil, dass dadurch Zucker zurückgehalten wird, eine Behauptung, welche Th. Lohnstein[3]) einer Nachprüfung unterzog, nachdem auch Seegen bei diabetischem Harn nach der Behandlung mit Blutkohle erhebliche Differenzen im Glykose-Gehalt festgestellt hatte. Lohnstein verwendete die beste im Handel erhältliche Blutkohle, von deren Reinheit er sich vorher überzeugte, und behandelte mit derselben normalen Harn, Kochsalzlösungen von verschiedener Stärke, Harnstofflösung und Traubenzuckerlösungen. In allen untersuchten Fällen hielt die Blutkohle nicht unerhebliche Mengen der gelösten Substanzen zurück, sodass sich das spec. Gewicht stets erniedrigte. Eine weitere Versuchsreihe stellte Lohnstein mit dem gewöhnlichen Beinschwarz (Ebur ustum) an. Dieses Präparat giebt allerdings, im Gegensatz zur Blutkohle, Substanzen an wässerige Flüssigkeiten (Harn) ab, hält aber andererseits gewisse Substanzen der Harne zurück, sodass sich das specifische Gewicht der Harne meist erniedrigt. An Traubenzucker wird aber nur der ca. zehnte Theil der durch Blutkohle zurückgehaltenen Menge gebunden. Legt man die Ergebnisse an Traubenzuckerlösungen zu Grunde, so kommt man zu dem Resultate, dass in diesem Falle $^1/_{20}$ des gesammten Traubenzuckers verloren gehen kann. Stark gefärbte diabetische Harne enthalten aber gewöhnlich wenig Zucker; bei solchen ist ein Verlust von $^1/_{20}$ eine Grösse, die mit den gewöhnlichen Polarisationsapparaten noch nicht nach-

---

1) Ber. d. städt. Unters.-Anst. f. Nabr. u. Genussm. zu Nürnberg f. d. Jahr 1893. 2) Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. XX, 249.
3) Allg. med. Central-Ztg. 1895, No. 74.

gewiesen werden kann, da die entsprechende Aenderung der Drehung innerhalb der Einstellungsunsicherheit liegt. Während aber die kostspielige Blutkohle bedeutende Verluste an Traubenzucker herbeiführt, giebt das wohlfeile Beinschwarz zur Entfärbung diabetischer Harne zu erheblichen Fehlern keine Veranlassung.

Ph. Lafon[1]) macht darauf aufmerksam, dass beim *Nachweis von Zucker mittels Fehling'scher Lösung* Irrthümer entstehen können, wenn der betreffende Kranke vorher Sulfonal genommen hat. Weitere Untersuchungen ergaben, dass es nicht Zersetzungsproducte des Sulfonals im Organismus waren, welche die Reduction der Fehling'schen Lösung bewirkten, sondern dass dieselbe dem Sulfonal selbst zuzuschreiben war, denn ein durchaus zuckerfreier Harn zeigte auf Zusatz von Sulfonal (1 g auf 1 Liter) reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung.

L. de Koningk[2]) hat eine von Allen zum *Nachweis kleiner Mengen Zucker im Harn* angegebene Methode mit günstigen Ergebnissen nachgeprüft. Das Verfahren ist folgendes: 7—8 cc Harn werden in einem Reagensglas gekocht und alsdann mit 5 cc Kupfersulfatlösung versetzt. Diese Lösung enthält doppelt so viel Kupfer, als die gewöhnliche Fehling'sche Lösung. Nach dem Erkalten der Mischung werden 8 cc einer gesättigten Natriumacetatlösung zugefügt. Hierauf wird von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt; dem Filtrat werden 5 cc einer alkalischen Seignettesalz-Lösung doppelter Stärke zugesetzt und demnächst wird erwärmt. Auch bei Anwesenheit kleinster Mengen Zucker entsteht eine deutliche Reaction. — Die nachstehende vom Verfasser seit Jahren mit Erfolg angewandte Methode leistet das Gleiche, wie die Allensche und ist dabei einfacher. Etwa 10 cc Harn, der bei Gegenwart von viel Säure mit Natriumcarbonat neutralisirt wird, werden zunächst mit 2 cc basischen Bleiacetats versetzt und gut durchschüttelt. Alsdann wird durch Zugabe von 2 cc einer gesättigten Natriumsulfat-Lösung das überschüssige Blei ausgefällt, filtrirt und mit Fehling'scher Lösung geprüft.

Die *Böttger-Almén'sche* (*Nylander'sche*) *Zuckerprobe* mit alkalischer Wismuthtartratlösung wird von A. Daiber[3]) als die beste und sicherste Methode zum *Nachweis von Glykose im Harn* bezeichnet. Kleine Mengen Eiweiss haben keinen schädigenden Einfluss auf die Reaction, reichliche Mengen erzeugen jedoch durch die Schwärzung des Wismuths als Schwefelwismuth eine Täuschung, welche man durch vorherige Coagulation des Eiweisses vermeiden kann. Störend bei dieser sonst so einfachen und sicheren Reaction wirkt die Anwesenheit von Indican, welches — ein Fäulnissproduct des Eiweisses — in geringen Spuren in jedem normalen Harn vorkommt. Bei reichlichem Auftreten desselben wird dem Harn eine so kräftige Reductionsfähigkeit ertheilt, dass

1) Compt. rend. 1895, T. 120, 933. 2) Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie u. s. w. 1895, Febr. 3) durch Deutsch. Med. Ztg. 1895, 165.

die Wismuthlösung in der energischsten Weise reducirt wird. Erst die weitere Prüfung des fraglichen Harns auf dem Wege der Gährung und Polarisation ergiebt die völlige Abwesenheit von Glykose. Man darf daher, wenn ein Polarisator nicht zur Verfügung ist, zur unzweideutigen Sicherung der Prüfung die Gährungsprobe keinenfalls unterlassen; von der eventuellen Anwesenheit des Indicans kann man sich unschwer nach der Vorschrift von Jaffé (Salzsäure + Harn + Chloroform) überzeugen, und bildet diese Untersuchung dann noch ein weiteres interessantes Unterstützungsmoment. — Uebrigens verleiht Chloralgebrauch seitens des Patienten dem Harn ebenfalls durch die sich bildende Urochloralsäure eine Reductionsfähigkeit gegenüber der Wismuthlösung.

Einige Mittheilungen über *Reductionserscheinungen nicht diabetischer Harne gegenüber alkalischer Wismuthtartratlösung (Nylander's Reagens)* veröffentlichte R. Glan[1]). Harne von Kranken, welche mit Trional behandelt worden waren, gaben mit alkalischer Wismuthtartratlösung einen dunkelbraunen bis schwarzen Niederschlag, ohne dass durch die Gährungs- und die Phenylhydrazinprobe Zucker angezeigt worden wäre. Ein gleiches Verhalten konnte nach Gebrauch von Sulfonal beobachtet werden. Auch nach dem Genuss von Salol zeigt der Harn gegenüber Wismuthtartratlösung reducirende Eigenschaften. Hier erscheint aber nur der Niederschlag dunkel, während bei dem Sulfonal- und Trionalharn auch die Flüssigkeit selbst nach dem Absetzen des Niederschlags dunkle Färbung zeigt. Von physiologischen Harnbestandtheilen können, wenn sie in grösserer Menge auftreten, mit dem Reagens einen schwarzen Niederschlag erzeugen: Kreatin, Harnsäure, Indikan, Urorytrin, Milchzucker; von pathologischen Bestandtheilen ausser Glykose: Eiweiss in grösserer Menge, Pentose und Maltose; von Medikamenten oder deren Stoffwechselproducten: Rhabarber, Senna, Kairin, Eucalyptustinctur, Terpentinöl und Chinin in grösseren Dosen. Auch nach dem Gebrauch von Chloral soll der Harn reducirende Eigenschaften erlangen.

Bei einzelnen der aufgezählten Stoffe lässt sich ein Nachweis im Harn leicht erbringen. So bei Rhabarber, welcher sich im Harn durch die lebhafte Rothfärbung nach Zusatz von Alkalien zu erkennen giebt. Senna zeigt ähnliche Eigenschaften. Zum Nachweis von Salolharn dürfte schon dessen tiefe violette Färbung nach Zusatz von Eisenchlorid genügen. Während also der genative Ausfall der Nylander'schen Probe für die Abwesenheit von Zucker beweisend ist, erheischt der positive Ausfall noch die Ausführung anderer Proben, um mit Sicherheit die Gegenwart von Zucker behaupten zu können.

Unter den Harnbestandtheilen, welche auf das sogenannte *Nylander'sche Reagens* reducirend einwirken sollen, sind auch

---

1) Deutsche Medicinalzeitung 1895, 689.

Harnsäure und Kreatin — jedenfalls ist hier, wie Süss[1]) mitgetheilt, Kreatinin, das Anhydrid des Kreatins gemeint — mit aufgeführt. In seinem Lehrbuche der physiologischen Chemie giebt nun aber Olof Hammarsten wiederholt an, dass gerade in der Resistenz des sogenannten Nylander'schen Reagens gegen Harnsäure und Kreatinin ein Vorzug desselben gegenüber der Trommerschen Probe, bei welcher die beiden genannten physiologischen Harnbestandtheile störend sich bethätigen, liegt. Wohl aber können gewisse gepaarte Glykuronsäuren die alkalische Wismuthoxydlösung reduciren. Vielleicht gehört zu denselben auch die linksdrehende gepaarte Verbindung, die M. und A. Jolles in Wien nach dem Einnehmen von Benzosol im Harne fanden, denn alle gepaarten Glykuronsäuren drehen links, während die Glykuronsäure selbst rechts dreht (Hammarsten). Statt der Bezeichnung „Nylander's Reagens" muss man richtiger sagen: „Almén-Nylander'sches Reagens".

Ueber die *Anwendung von Phenylhydrazin zum Nachweis von Traubenzucker im Harn* lieferte Klar[2]) eine ausführliche Arbeit. Derselbe empfiehlt den Gebrauch von reinem salzsauren Phenylhydrazin und giebt zur Ausführung der Untersuchung folgende Vorschriften: Auf jeden Fall ist der Harn vor der Prüfung zu filtriren. Ist hierdurch eine klare Flüssigkeit nicht zu erzielen, so muss man zur Klärung mittels Bleiessig schreiten, und zwar versetzt man dann 50 cc des Harns mit 10 cc Bleiessig, schüttelt gut durch, filtrirt, fällt das Blei aus dem Filtrat mit $H_2S$, verjagt letzteren durch Erwärmen und stumpft schliesslich mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction ab. 10 cc der klaren Flüssigkeit werden dann im weiten Reagircylinder mit Wasser auf 25 cc verdünnt, 1,25 g des salzsauren Phenylhydrazins und 2,5 g Natriumacetat hinzugefügt und das Ganze 20 Minuten lang in das schon kochende Wasserbad gestellt. Längeres Kochen ist nicht rathsam, da hierdurch eventuell vorhandenes glykuronsaures Kali mit dem Reagens in Wechselwirkung tritt, wodurch Täuschungen entstehen können. Nach dem Entfernen des Reagirglases aus dem Wasserbade überlässt man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden lang sich selbst. Hat sich nach dieser Zeit, auch nach Zusatz von Aether, kein gelber krystallinischer Niederschlag gebildet, so ist Zucker abwesend. Die Gegenwart des erwähnten Niederschlages deutet jederzeit Zucker an, doch ist zu empfehlen, das mikroskopische Bild desselben mit Controlpräparaten sorgfältig zu vergleichen.

Zum *Nachweis von Zucker im Harn mittels der Hoppe-Seylerschen Reaction*, welche auf der Bildung von Indigo aus o-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Alkalien und reducirenden Stoffen, wie Traubenzucker, beruht, giebt A. Jolles[3]) nachstehende Modification an: 10 cc 0,5 %ig. Lösung von o-Nitrophenylpropiol-

---

1) Pharm. Centralh. 1895, 522. 2) Pharm. Ztg. 1895, 317.
3) durch Pharm. Centralh. 1895, 306.

säure in Natronlauge und Wasser werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen bis zum Kochen erhitzt. Alsdann lässt man den zu untersuchenden Harn aus einer Bürette tropfenweise zufliessen, bis die Lösung eine deutliche Blaufärbung zeigt. Werden bis zur Blaufärbung 3 cc Harn und darüber verbraucht, dann kann man mit Sicherheit annehmen, dass der zu untersuchende Harn zuckerfrei ist. Der Verbrauch von 0,1—0,5 cc Harn bis zur deutlichen Blaufärbung beweist, dass in jedem Falle Zuckermengen von 1 % und darüber vorhanden sind. Durch entsprechende Verdünnung des Harns kann man auch grössere Zuckermengen bestimmen. Werden von dem zu untersuchenden Harn bis zur Blaufärbung 0,5—3 cc Harn verbraucht, dann besteht keine sichere proportionale Beziehung zwischen dem verbrauchten Harn und den vorhandenen Zuckermengen, weil ausser Zucker auch die anderen reducirenden Harnbestandtheile an der Reaction theilnehmen und die Menge derselben bekanntlich sehr wechselt. Die Hoppe-Seyler'sche Probe ist übrigens zum Nachweise einer Glykosurie als alleinige Probe nicht geeignet; ihre Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,4 %. Wohl aber ist sie in der angegebenen Modification für klinische Zwecke zur raschen Orientirung über das Fehlen von Zucker und über das Vorhandensein von Zucker über 0,4 % wegen ihrer leichten Ausführbarkeit zu empfehlen.

Zur *Bestimmung des Zuckers im Harn* hat Elliot[1]) folgendes Verfahren ausgearbeitet: Man stellt sich eine gesättigte Weinsäurelösung dar und eine zweite Lösung aus Cupr. sulf. 1,35 g, Glycerin. 12 g, Aq. dest. 10 g, Liq. Kal. caust. (33 %ig.) 120 g. In einem Reagensglas erhitzt man 4 cc der Kupferlösung zum Kochen, fügt einige Tropfen der Weinsäurelösung hinzu, lässt nochmals aufkochen und setzt tropfenweise den Urin zu, bis die bekannte Färbung eintritt oder bis man 8 Tropfen gebraucht hat. Hat sich bis dahin keine Reduction des Kupfers gezeigt, so enthielt der Harn entweder keinen oder nur unwesentliche Mengen an Zucker.

Zur *Ermittelung von Zucker im Harn* empfiehlt Schreiber[2]) eine *Kupfersalicylatlösung* (2 Th. Cupr. sulf., 2 Th. Natr. salicyl., 8 Th. Natr. carbon., Aqu. dest. ad. 100). Kocht man 5 g von der Lösung im Reagensglase über einer Spiritusflamme, so erhält man einen grauen bis schwarzen Niederschlag mit einem gleichen Spiegel am Boden und den Seitenwänden des Glases, bestehend aus schwarzem Kupferoxyd. Setzt man aber derselben Gewichtsmenge (5 g) Lösung einige Tropfen zuckerhaltigen Harns hinzu und kocht wieder, so entsteht ein schmutzig grüner Niederschlag mit einem gelblichen Spiegel am Boden und den Seitenwänden des Glases. Letzterer ist das durch den Harnzucker reducirte Kupferoxydul; fährt man aber mit dem Zusatze grösserer Mengen zuckerhaltigen Harns fort, so verwandelt sich der gelbliche Niederschlag ganz zum gelben Kupferoxydul unter Bildung eines gelben Spiegels

1) Arch. méd. belg. durch Pharm. Ztg. 1895, 850.
2) Apoth. Ztg. 1895, 782.

am Boden und den Seitenwänden des Reagensglases. Die Anwendung der Lösung ist folgende: Man koche 5 cc Lösung, der man zuvor 5 cc des zu untersuchenden Harns zugesetzt hatte, in einem Reagensglase über einer Spiritusflamme solange, bis ein Niederschlag entsteht. Ist der Niederschlag grau oder schwarz mit einem gleichen Spiegel, so ist der Harn zuckerfrei, ist aber der Niederschlag gelb mit gleichem Spiegel, so ist der Harn zuckerhaltig.

Reductionstabelle.

| Erfordern 5 cc Lösung | 2 cc Harn zur Erzielung eines gelben Niederschlages | so enthält der Harn 10 % Zucker. |
|---|---|---|
| " | 2,10 cc | 8 % Z. |
| " | 2,20 " | 6 " " |
| " | 2,30 " | 4 " " |
| " | 2,40 " | 2 " " |
| " | 2,50 " | 1 " " |
| " | 2,60 " | 0,8 " " |
| " | 2,70 " | 0,6 " " |
| " | 2,80 " | 0,4 " " |
| " | 2,90 " | 0,2 " " |
| " | 3,00 " | 0,1 " " |
| " | 3,10 " | 0,08 " " |

Ueber die *densimetrische Bestimmung des Traubenzuckers im Harne;* von Th. Lohnstein [1]). Verf. führt zunächst aus, dass von den zur Bestimmung des Zuckers im Harne bisher angegebenen Methoden einzig diejenigen genaue oder annähernd genaue Resultate geben, welche von dem Gährungsprocesse Gebrauch machen. Im Speciellen hält er die Methode von Roberts für brauchbar, sofern einige Modificationen, besonders bei der Berechnung der Resultate, angebracht werden. Das Princip der Methode ist im Wesentlichen dies, dass nach Vergährung des Zuckers durch das Verschwinden desselben wie durch das Auftreten von Alkohol in der resultirenden Flüssigkeit das spec. Gewicht der letzteren vermindert wird, welche Verminderung dem Zuckergehalte nach Roberts proportional ist. Dieser Proportionalitätsfactor ist indessen, wie Lohnstein in scharfsinniger Deduction ausführt, keine Constante, sondern von dem specifischen Gewichte des entzuckert gedachten Urins, von dem Procentgehalte des Harns an Zucker selbst und von der Temperatur abhängig. Die durch Lohnstein modificirte Ausführung der Roberts'schen Methode, so geistreich sie auch ausgearbeitet ist, dürfte in die grosse Praxis in ihrer jetzigen Gestalt doch schwerlich Eingang finden, da zunächst zu viele Factoren beobachtet werden müssen, welche eine

1) Arch. f. d. ges. Phys. Bd. 62; bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens siehe auch Apoth. Ztg. 1895, 820.

volle Aufmerksamkeit erfordern, und da zu einer so umständlichen Rechnung, wie die obige, wohl nur selten die nöthige Zeit und Musse vorhanden ist.

Ueber andere Methoden zur Bestimmung des Traubenzuckers s. Abschnitt „Nahrungs- und Genussmittel" (Zuckerarten).

Beim Eindampfen eines diabetischen Harnes, Extrahiren des sirupdicken Rückstandes mit siedendheissem Alkohol, Verdampfen des Alkohols und Extrahiren des angesäuerten Rückstandes mittelst Aether erhielt J. Thesen [1]) nach Abdunsten des Aethers einen Rückstand, in welchem *Benzoësäure* erhalten war, deren *Vorkommen im Harn der Diabetiker* seines Wissens nach bisher noch nicht beobachtet worden ist. Den angestellten Versuchen und Beobachtungen zufolge muss die Säure bereits in dem frisch gelassenen Harn vorhanden gewesen sein. Das Identificiren gerade dieser Säure ist nach der Meinung Thesens deshalb von Interesse, weil wir durch deren Verhältniss zur Hippursäure dieselbe in Verbindung mit dem Stickstoffwechsel setzen können und sie so der Auffassung der Säuren des Diabetikerharnes als Destructionsproducte der Eiweisskörper entspricht.

Ueber die *Pentosurie, eine neue Anomalie des Stoffwechsels;* von E. Salkowski [2]). Bereits im Jahre 1892 hat Verf. im Verein mit M. Jastrowitz in einem stark reducirenden, eine positive Trommersche Probe gebenden, aber nicht gährungsfähigen Harn eine Pentose gefunden und festgestellt, dass sich das in citronengelben Nadeln erhaltene Phenylhydrazinderivat (Phenylpentosazon) vom Schmelzpunct 159° durch seine Löslichkeit in heissem Wasser bezw. ausserordentliche Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser von anderen Osazonen, namentlich des Traubenzuckers, in charakteristischer Weise unterscheidet, und dass der betreffende Harn die Tollens'sche Reaction auf Pentosen mit Phloroglucin und Salzsäure gab. Salkowski berichtet nunmehr über weitere Fälle von Pentosurie. Zum Nachweis der Pentose werden 200—500 cc Harn mit Phenylhydrazin (auf je 100 cc Harn 2,5 g, zuvor in soviel Essigsäure gelöst, dass die Lösung deutlich sauer ist) im Becherglas auf dem Drahtnetz bis fast zum beginnenden Sieden erhitzt und die Lösung sodann noch 1—1$^1/_4$ Stunden in ein im Sieden erhaltenes Wasserbad eingesetzt. Enthält der Harn Pentose, so ist, so lange der Inhalt des Becherglases heiss ist, ausser einer bräunlichen Färbung und allenfalls Ausscheidung einiger bräunlicher Flecken nichts Besonderes zu bemerken, nach dem Erkalten aber findet man den ganzen Inhalt des Becherglases in einen dünnen Brei von gelben Nadeln umgewandelt, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Enthält der Harn weder Pentose noch Traubenzucker, so tritt eine irgend erhebliche Ausscheidung nicht ein, man findet nur die erkaltete Flüssigkeit bräunlich gefärbt und lehmig trübe, ausserdem in derselben eine

1) Wien. med. Bl. 1895, No. 49.
2) Berlin. Klin. Wochenschr. 1895, 364; Pharm. Centralh. 1895, 454.

geringe Menge eines pulverigen bräunlichen Niederschlages. Zur Ausführung der Tollens'schen Reaction auf Pentose löst man etwas Phloroglucin unter Erwärmen in 5—6 cc rauchender Salpetersäure, theilt die Lösung in gleiche Theile, lässt erkalten, setzt zu der einen Hälfte etwa 0,5 cc des zu prüfenden Harns, zu der anderen ebensoviel eines normalen Harns von ungefähr derselben Concentration. Stellt man nunmehr die Reagensgläser in ein Becherglas, welches im Sieden erhaltenes Wasser enthält, so zeigt in wenigen Augenblicken der pentosehaltige Harn einen intensiv rothen oberen Saum, von dem sich allmälig die Färbung weiter nach unten ausbreitet, während der normale Harn seine Färbung nicht merklich oder nur sehr unbedeutend verändert; durch zu langes Erwärmen wird die Reinheit der Reaction beeinträchtigt. Im Uebrigen waren die pentosehaltigen Harne von normaler Farbe, saurer Reaction, klar, ohne Sediment, frei von Formbestandtheilen, frei von Eiweiss und gärungsfähigem Zucker, optisch inactiv; das Verhalten bei Anstellung der gewöhnlichen Zuckerproben lässt den Verdacht eines Gehaltes an Zucker aufkommen. Bei Anstellung der Trommer'schen Probe löst der Harn verhältnissmässig wenig Kupferoxydhydrat auf, beim Erhitzen zum Sieden bleibt zunächst die blaue Farbe fast unverändert, dann aber tritt plötzlich Reduction und massenhafte Ausscheidung von gelbem Kupferoxydulhydrat ein, welches sich schnell absetzt; jedoch ist dieses Verhalten kein constantes, oft trat auch bei längerem Erhitzen keine Ausscheidung von Oxydul ein, sondern lediglich Gelbfärbung und eine Ausscheidung von Oxydul erst nachträglich bei längerem Stehenlassen der Probe. Beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung färbt sich der Harn erst grün, dann gelblich, die Flüssigkeit zeigt starke Opalescenz, eine Ausscheidung von Oxydul tritt jedoch nicht ein. Die Nylander'sche Wismuthreaction fällt im Verhältniss zur starken Ausscheidung von Kupferoxydul sehr schwach aus; auch nach längerem Kochen ist der entstandene Niederschlag nicht schwarz, sondern nur grau gefärbt. Gährungsprobe und Polarisation fallen negativ aus. — Will man diabetischen Harn neben Traubenzucker auf Pentose untersuchen, so kann man, wenn die Mengenverhältnisse beider Zuckerarten nicht gar zu ungleich sind, in der Weise verfahren, dass man die Phenylosazon-Verbindungen darstellt und die beiden Osazone trennt, vermöge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in heissem Wasser. Für die Aufsuchung kleiner Mengen Pentose neben relativ grossen Mengen Traubenzuckers ist es aber besser, den Traubenzucker vorher durch Gährung zu entfernen; auch erhitzt man zweckmässig den Harn vor der Behandlung mit Phenylhydrazin noch einige Zeit zum Sieden, um den durch die Gährung entstandenen Alkohol zum grössten Theil zu entfernen. — Nach Salkowski's Ansicht unterliegt es keinem Zweifel, dass die Pentose aus dem Organismus selbst stammt, und zwar besteht, wie es scheint, für die Pentosurie ebenso wie für den Diabetes eine gewisse Beziehung zum Pankreas, wenn dieselbe auch ganz anderer

Art ist wie beim Diabetes. Die Identität des aus dem Pankreas enthaltenen Pentosazon mit dem Harn-Pentosazon lässt sich mit höchster Wahrscheinlichkeit annehmen. — Die Phenylhydrazinprobe allein kann, wie aus den vorstehenden Mittheilungen hervorgeht, nicht mehr beweisend für Traubenzucker sein, man wird vielmehr die Eigenschaften des erhaltenen Osazons näher feststellen und zwar den Schmelzpunct bestimmen müssen, welcher bei dem Osazon diabetischer Harne zwischen 173 und 194° wechselt. Sind grössere Mengen Harn verfügbar, so erhitzt man 200 cc desselben in der oben angegebenen Weise mit 5 g Phenylhydrazin. Aus traubenzuckerhaltigem Harn scheidet sich das Osazon schon während des Erhitzens aus bezw. so lange die Mischung noch heiss ist, aus pentosehaltigem erst nach dem Erkalten. Die Frage, ob die Pentosurie von Einfluss auf die Gesundheit der mit ihr Behafteten ist, kann zur Zeit noch nicht beantwortet werden. Die Frage, ob „Zucker" im Harn enthalten ist, würde nach Salkowski's Ansicht zu verneinen sein, der Thatbestand der bestehenden Stoffwechselstörung aber dürfte nicht verschwiegen werden. Das letztere ist namentlich dann von Wichtigkeit, wenn es sich um Harnuntersuchungen für Lebensversicherungs-Gesellschaften handelt.

Zum Nachweis der von Salkowski zuerst *im Harn gefundenen Pentosen* benutzten E. Külz und J. Vogel[1]) die Tollens'sche Reaction (Rothfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure), den Schmelzpunct (158°) und den Stickstoffgehalt (17,07 %) des Pentosazons. Schon eine Reihe von Menschen- und Thierharnen gab Andeutung der Tollens'schen Reaction entsprechend der weiten Verbreitung der Pentosen in der Natur. In Milch, Kaffee, in Wein- und Zuckerarten konnten deutlich Pentosen nachgewiesen werden. Dass ausser der Nahrung noch eine andere Quelle für Pentosen im Organismus selbst vorhanden ist, dafür spricht die Thatsache, dass Hunde, welche diabetisch gemacht worden waren, Pentosen durch den Harn ausschieden, auch wenn sie hungerten. Von diabetischen Harnen gaben nur 4 keine, 12 eine zweifelhafte oder schwache, 64 eine positive Reaction auf Pentosen. Zur Trennung des Pentosazons vom Dextrosazon diente die von den Verfassern gemachte Erfahrung, dass ersteres sich, wenn auch schwer, in Wasser von 60° löst und beim Abkühlen des Filtrats als lange verfilzte geschwungene Krystalle ausfällt. Da nach Stone die Pentosen die stärksten aller Zuckerarten in ihrer Wirkung auf Fehling'sche Lösung sind, so würde sich beim Vorkommen von Pentose neben Dextrose im diabetischen Harn die nicht selten zu beobachtende beträchtliche Differenz zwischen Polarisation (selbst unter Berücksichtigung der etwa ausgeschiedenen linksdrehenden Oxybuttersäuren) und der Stärke der Kupferreaction verstehen lassen.

1) Zeitschr. f. Biol. XXXII. 185; durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1895, 695.

A. Petit und P. Terrat[1]) haben sich mit der *Bestimmung des Chlors im Harn* beschäftigt und widerlegen die von Berlioz und Lepinois aufgestellte Behauptung, dass ein Theil des im normalen Harne enthaltenen Chlors organisch gebunden sei. Verf. verwerfen auch die von den letztgenannten Autoren vorgeschlagene Methode zur Ermittelung des an organische Substanzen gebundenen Chlors, wenn solches durch Medicamente, welche geeignet sind, derartige Verbindungen zu bilden, in den Harn gelangt ist. In diesem Falle müsse ausgeführt werden: 1. eine gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors im Harn selbst, 2. eine zweite gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors, welches in dem Veraschungsrückstande des von vornherein mittels Aetzkali bei Gegenwart von Kaliumnitrat alkalisch gemachten Harnes enthalten sei.

Lapicque[2]) hat Versuche angestellt zur *Bestimmung des Eisens im menschlichen Harn.* Versucht man, das Eisen als Phosphat niederzuschlagen und es dann colorimetrisch zu bestimmen, so findet man nur unbestimmbare Spuren. Harne von gesunden wie von kranken Menschen lieferten, selbst in Mengen von 500 cc, dem Verfasser keine bestimmbare Eisenmenge. Wohingegen in denselben Harnen, wenn sie mit geringen Mengen Eisen — z. B. mit nur 1 mg — versetzt wurden, das Eisen in einer Menge von 90—95 % des angewendeten Quantums wiedergefunden wurde.

Ein *colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Jods im Harn* hat Zanardi Francesco ausgearbeitet. Man versetzt 200 cc Harn bis zur alkalischen Reaction mit Sodalösung, dampft zur Trockne und glüht den Rückstand behufs Zerstörung der organischen Substanz. Den gepulverten Glührückstand behandelt man wiederholt mit absolutem Alkohol, dampft die alkoholischen Filtrate zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit ungefähr 5 cc Wasser auf, filtrirt in einen graduirten Cylinder mit Glasstopfen von 25 cc Inhalt und wäscht das Filter nach, bis die Flüssigkeit im Cylinder 20 cc beträgt. Alsdann giebt man 5 cc Chloroform, einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und tropfenweise von einer Kaliumnitritlösung so lange hinzu, bis bei kräftigem Schütteln die Rothfärbung des Chloroforms nicht mehr zunimmt. Diese Rothfärbung des Chloroforms wird verglichen mit der Färbung, die man in Chloroform durch Zusatz einer bekannten Menge Jodkaliumlösung, sowie von Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure in gleichen Schüttelcylindern hervorgerufen hat. Man nimmt 10 solcher Cylinder, beschickt sie mit 1—10 cc einer Jodkaliumlösung, die in 1 cc 1 mg des Salzes enthält, füllt mit Wasser zu 20 cc auf, setzt 5 cc Chloroform, sowie Schwefelsäure und Kaliumnitritlösung zu. Die anzuwendende Schwefelsäure wird durch Verdünnung von 5 cc concentrirter Säure auf 50 cc bereitet. Die Kaliumnitritlösung wird 1 % ge-

1) Journ. de Pharm. et de Chem. T. 29. 585. 2) Chem. Ztg. 1895, 456. 3) Bollettino Chimico Farmaceutico 1895, 161.

wählt. — Noch einfacher arbeitet man mit nur zwei Cylindern von etwa 30 cc Rauminhalt. Man giebt in den einen 1 cc der Jodkaliumlösung und verfährt im übrigen wie oben. Ist die Färbung des Chloroforms in beiden Cylindern die gleiche, so ergiebt sich ohne weiteres, wieviel Jod in 200 cc Urin enthalten ist. Hat der Harnauszug eine stärkere Färbung veranlasst, so setzt man so viel Chloroform zu, dass die Färbung in beiden Cylindern die gleiche ist, und berechnet aus dem Zusatz den Jodgehalt. Hat man beispielsweise noch 3 cc Chloroform zusetzen müssen, so ergiebt sich der Jodgehalt aus der folgenden Rechnung:

$$5 : 1 = 8 : x$$
$$x = 1,6.$$

Ist aber die Färbung in dem Cylinder mit der Vergleichsflüssigkeit stärker, so setzt man in diesem Cylinder noch Chloroform zu. Hat man beispielsweise hier noch 4 cc Chloroform zusetzen müssen, um eine Färbung zu erzielen, wie sie in dem anderen Cylinder durch den Harnauszug bewirkt ist, so berechnet sich der Jodgehalt nach der folgenden Gleichung:

$$9 : 1 = 5 : x$$
$$x = 0,555.$$

Ad. Jolles[1]) prüfte vergleichend die von ihm herrührende Methode zum *Nachweis von Jod im Harn* und die schon lange übliche, auf Zusatz von Kaliumnitrit und Schwefelsäure und Ausschütteln mit Chloroform beruhende. Nach der Jolles'schen Methode werden 10 cc Harn mit dem gleichen Volumen concentr. Salzsäure versetzt und dann mittels einer Pipette 2—3 Tropfen einer schwachen Chlorkalklösung in der Weise hinzugefügt, dass sie an der Wandung des Reagircylinders herablaufen. Bei Anwesenheit selbst sehr geringer Jodmengen entsteht an der Ueberschichtungsstelle ein braungelber Ring, welcher sich nach Zusatz einer Stärkelösung intensiv blau färbt. — Die Empfindlichkeit dieser Probe fand Jolles bei etwa 0,002 % Jodkalium, während die andere Probe kaum noch bei 0,05 % positiv ausfiel.

R. Kolisch[2]) hat nach Wiener klin. Rundschau eine neue Methode zur *Bestimmung des Kreatinins im Harn* angegeben, welche auf der Fällung des Kreatinins in Verbindung mit Quecksilberchlorid beruht. 200 cc Harn werden mit Kalkmilch und Chlorcalciumlösung (zusammen 20 cc) ausgefällt; vom Filtrate werden wieder 200 cc mit Essigsäure angesäuert und bei saurer Reaction eingedampft. Der Rückstand wird mit heissem Alkohol mehrmals ausgezogen und das alkoholische Filtrat mit dem folgenden Reagens gefällt: Sublimat 30, Natriumacetat 1, Essigsäure 3 Tropfen, absoluter Alkohol 125. Nach Kolisch' Untersuchungen wird durch eine alkoholische concentrirte Sublimatlösung bei Gegenwart von Natriumacetat alles Kreatinin und ausserdem

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 513.
2) Centralbl. f. innere Med. 1895, No. 11.

Harnstoff gefällt. Während aber der Harnstoffniederschlag bei Zusatz von Essigsäure in Lösung geht, ist der Kreatinin-Sublimatniederschlag auch in saurer Flüssigkeit unlöslich. In Folge dessen enthält bei Anwendung des angegebenen Reagens der Niederschlag bloss das Kreatinin, welches quantitativ ausgefällt wird. Man kann nun entweder den Stickstoffgehalt des Niederschlages bestimmen, oder nach Entfernung des Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoff, das Kreatinin mit dem Sachse'schen Reagens titriren.

Da sich neben den Phosphaten der Alkalien und Erden im Harn eine nicht unbeträchtliche Menge *Neutral-Phosphor* findet, welcher bei den gewöhnlichen Bestimmungs-Methoden sich der Beobachtung entzieht, so bestimmt F. Chapelle [1]) in bekannter Weise durch Titriren mit einer Probe in Uranacetat den Gehalt an präformirter Phosphorsäure, in einer zweiten Probe den Gesammtphosphor, indem er 10 cc Harn mit 10 cc Schwefelsäure mehrere Stunden lang digerirt, verdünnt, mit Soda neutralisirt, mit Essigsäure schwach versäuert, dann wie oben titrirt. 2 minus 1 ergiebt den Gehalt an Neutral-Phosphor, welcher in den Analysen des Verfassers 25—50 % des Gesammtphosphors beträgt.

Zum *Nachweis von Quecksilber im Harn* hat A. Jolles [2]) eine Methode angegeben, welche auf folgendem Princip beruht: Körniges Gold hat die grösste Amalgamationskraft unter allen Metallen. Wird nun die im Harne enthaltene Quecksilberverbindung durch Zinnchlorür unter Erwärmen und Umrühren zerlegt, so verbindet sich das ausgeschiedene Quecksilber mit dem Golde. Qualitativer Nachweis: 100 bis 300 cc Harn (je nach der Menge des Quecksilbers, welche im Harn enthalten ist) werden mit ca. 2 g reinem Golde versetzt, mit 1 bis 3 cc conc. Salzsäure angesäuert, erwärmt und dann zunächst mit 2 bis 3 cc einer gesättigten, frisch bereiteten Zinnchlorürlösung versetzt. Entsteht eine flockige Ausscheidung von Zinnhydroxyd, so war zu wenig Salzsäure zugesetzt worden, was sich nachträglich corrigiren lässt. Nun werden unter Umrühren in die auf ca. 70—80° C. erwärmte Flüssigkeit ca. 30—50 cc der frisch bereiteten Zinnchlorürlösung zugesetzt, worauf man weitere 5 Min. unter Umrühren erwärmt und dann einige Minuten der Ruhe überlässt. Man giesst nunmehr die über dem Amalgam stehende Flüssigkeit ab, wäscht das Amalgam so mehrere Male mit dest. Wasser aus, bis zum Verschwinden der Chlorreaction, versetzt es in demselben Gefässe mit 3—4 Tropfen einer warmen conc. Salpetersäure, bringt letztere mit dem Amalgam in innige Berührung, giesst in ein Reagensglas ab, verdünnt mit einigen Tropfen dest. Wasser, lässt abkühlen und giesst eine ungefähr gleiche Menge Zinnchlorürlösung hinzu. Waren in dem zu untersuchenden Harne nur 0,0002 g Hg enthalten, so zeigt sich noch eine sehr deutliche Trübung; es lassen sich auch noch geringere Quecksilbermengen nachweisen, wenn man Vergleiche

1) Durch Deutsch. Chem. Ztg. 1895, 350. 2) Monatsh. f. Chemie XVI. Heft 7. 1895; Pharm. Ztg. 1895, 750; Apoth.-Ztg. 1895, 760.

mit einer gleich hohen Schicht dest. Wassers in einem zweiten Reagensglase anstellt. Man kann das Quecksilber auch auf folgende Weise ermitteln: Das erhaltene Amalgam wird mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol, hierauf mit Aether behandelt und in einem Röhrchen von ca. 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser aus schwer schmelzbarem Glase im Trockenkasten bei ca. 40° C. etwa fünf Minuten getrocknet und dann schwach geglüht, wobei ein Quecksilberbeschlag bei den geringsten Spuren Quecksilber sichtbar wird. Diese letztere Methode eignet sich auch zum quantitativen Nachweis. Man braucht dann nur das Quecksilber vollständig aus dem Röhrchen auszutreiben. Hat man vorher das Gewicht des Röhrchens plus Amalgam bestimmt und nach dem Vertreiben des Quecksilbers die Wägung wiederholt, so ergiebt die Differenz direct die Menge des Quecksilbers in der verwendeten Flüssigkeitsmenge. Die ganze oben beschriebene Operation dauert höchstens 20 Minuten. — Darstellung des körnigen Goldes: Etwa 4—8 g reines Goldchlorid werden gelöst; die Lösung wird erwärmt und mit gebrannter Magnesia gemischt, bis nach dem Absetzen des Niederschlages die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Hierauf wird noch einige Zeit erwärmt und der Niederschlag dann mit heissem Wasser decanthirt bis zum Verschwinden der Chlorreaction. Der Niederschlag wird nun mit conc. Salpetersäure versetzt, welche die goldsaure Magnesia in Goldtrioxyd und Magnesiumnitrat zersetzt und auch die im Ueberschusse zugesetzte gebrannte Magnesia als Magnesiumnitrat löst. Die Lösung wird nun auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar und farblos erscheint, und hierauf der braune Niederschlag von Goldtrioxyd abfiltrirt. Dieser wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel vorsichtig sammt Filter geglüht, zum Schluss auf dem Gebläse. Man erhält das Gold in Form eines gelben, grobkörnigen Pulvers. Werden die erhaltenen Körnchen von Gold im Achatmörser gedrückt, so zeigen sie schönen Goldglanz und lassen sich leicht in Blättchenform bringen, die in Folge der grösseren Oberfläche eine noch raschere Amalgamation eingehen. — 2 g Gold genügen zur Ausführung zahlreicher Analysen, da das Metall selbst ja nicht zerstört wird, sondern als ein fundus instructus stets erhalten bleibt.

Zur *Schwefelbestimmung im Harn* giebt P. Mohr[1]) folgendes Verfahren an: 10 cc Harn werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingeengt und mit 10—15 cc reiner rauchender Salpetersäure versetzt, die man in der Kälte einige Stunden einwirken lässt. Man erhitzt darauf behufs Verjagung der Salpetersäure einige Zeit auf dem Wasserbade, dampft den Rückstand zur Entfernung der Kieselsäure mehrere Male mit Salzsäure ein und filtrirt. Im Filtrat wird die Schwefelsäure auf die übliche Weise bestimmt.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. XX, Heft 2.

Ueber *grünen Harn* berichtet A. Garrod [1]); derselbe stammte von einem Kinde, welches an einem mit Indigo dunkelblau gefärbten Stoffe gesaugt hatte. Die Analyse ergab, dass die grüne Farbe durch Zusammenwirken der gelben Farbe des Harns mit dem Blau des Indigos zu Stande gekommen war.

Ueber einen *merkwürdigen Harn* berichtete van Ledden-Hulsebosch [2]). Der betreffende Harn zeigte in chemischer Hinsicht keine Abweichungen; bei der mikroskopischen Untersuchung des Sediments wurden jedoch lebende Nematoden (Filaria Bancrofti Cobbold) gefunden, zweifellos ein seltener Fall, weil die Heimath dieser Nematode die tropischen Länder sind. Der Veröffentlichung sind Abbildungen beigefügt.

Der *nach Gebrauch von Rhabarber gelassene Harn* wirkt bekanntlich reducirend auf alkalische Kupfertartrat- sowie Wismuthtartratlösung. Es empfiehlt sich daher, um vor Täuschungen gesichert zu sein, sich vor jedem Zuckernachweis zu versichern, dass nicht Rhabarberharn vorliegt. E. Proksch giebt hierzu folgende Methoden an: 1. Der Harn wird mit Salzsäure versetzt, mit Xylol ausgeschüttelt, und die Xylolschicht davon getrennt. Wird die Xylollösung nun über Kalilauge geschichtet, so tritt nach 5 bis 10 Minuten an der Berührungsfläche ein rosafarbener Ring auf, falls Rhabarberharn vorliegt. — 2. Dieselbe Probe giebt bei der Ausführung mittelst Chloroform einen violetten Ring. — 3. Wird der Harn mit schwefliger Säure versetzt und dann mit Chloroform geschüttelt, so nimmt die davon getrennte Chloroformschicht auf Zusatz von Kalilauge eine rosarothe Färbung an. — 4. Wird der Harn mit Sulfanilsäure versetzt und mit Xylol ausgeschüttelt, so nimmt die untenstehende wässerige Schicht eine weinrothe Färbung an; die Xylolschicht ist jedoch zart rosa gefärbt. Die genannten Reactionen, welche auf der Gegenwart von Chrysophansäure beruhen, treten auch in dem nach Gebrauch von Sennesblättern gelassenen Harn auf [3]).

1) Rép. de Pharm. 1895, 21. 2) Pharm. Centralh. 1895, 421.
3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1895, 337.

# VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel und der Gebrauchsgegenstände.

## A. Allgemeiner Theil.

Im Jahre 1895 sind u. A. folgende *Berichte öffentlicher Untersuchungsanstalten* erschienen und, soweit erforderlich und angängig, in den nachfolgenden Einzelabschnitten berücksichtigt worden:

### a. Untersuchungsanstalten Deutschlands:

*Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau* für die Zeit vom 1. April 1894 bis 31. März 1895; von B. Fischer.

*Laboratorium des Vereins gegen Verfälschung der Lebensmittel etc. und zur Hebung der Hauswirthschaft in Chemnitz.* Bericht über die Zeit vom 1. October 1893 bis 30. September 1894; von Huggenberg [1]).

*Chemisches Untersuchungsamt zu Darmstadt.* Bericht über das Jahr 1894; von H. Weller [2]).

*Städtisches Untersuchungs-Laboratorium zu Elberfeld.* Bericht über das IV. Quartal 1894; von Heckmann [3]).

*Bericht des städtischen Untersuchungsamtes zu Elberfeld* vom 1. April 1894 bis 1. April 1895; von Heckmann [4]).

*Oeffentliches chemisches Laboratorium zu Görlitz.* Bericht über die Zeit vom 1. April 1893 bis 1. October 1894; von B. A. Katz [5]).

*Lebensmittel-Untersuchung in Hamburg*; von B. Niederstadt [6]).

*Oeffentliches chemisches Laboratorium für Gesundheitspflege, Handel und Gewerbe in Hannover.* Bericht über das Jahr 1894; von G. Lange [7]).

*Bericht des chemisch-technischen Laboratoriums in Kiel* über das Jahr 1894; von Schulte und Amsel [8]).

*Lebensmittel-Untersuchungsamt M.-Gladbach.* Bericht über das Jahr 1894/1895; von G. Neuhöffer [9]).

*Jahresbericht des chemisch-technischen Untersuchungs-Laboratoriums pro 1894* von Carl Buchner u. Sohn in *München.*

*Jahresbericht für das VI. Betriebsjahr des chemischen Laboratoriums* von Bender und Hobein in *München.* 1. Januar bis 31. December 1894.

*Chemisches technisches Laboratorium des bayerischen Gewerbemuseums zu Nürnberg.* Bericht über das Jahr 1894; von M. Stockmeier [10]).

---

1) Chem. Ztg. 1895, 36. 2) ebenda 858. 3) ebenda 219. 4) ebenda 784. 5) ebenda 37. 6) Fortschr. d. öff. Gesundh.; durch Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 145. 7) Chem. Ztg. 1895, 784. 8) ebenda 122. 9) ebenda 754. 10) ebenda 859.

*Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Nürnberg* während des Jahres 1894; von H. Kaemmerer.

*Uebersicht über die im Jahre 1894 von Untersuchungs-Anstalten und Laboratorien in Bayern untersuchten Nahrungs- und Genussmittel, sowie Gebrauchsgegenstände;* zusammengestellt von C. Mai[1]).

*Bericht des chemischen Untersuchungsamtes Offenbach a. M. und der milchwirthschaftlichen Versuchsstation des Verbandes der hessischen landwirthschaftlichen Genossenschaften* über das Jahr 1894; von J. Uhl[2]).

*Bericht des städtischen Untersuchungsamtes Osnabrück* über die Zeit vom 1. April 1893 bis 31. März 1894; von W. Thörner[3]).

*Bericht des städtischen Untersuchungsamtes und chemisch-technischen Laboratoriums zu Osnabrück* für das Jahr 1894/1895; von W. Thörner[4]).

*Bericht über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums der Kaiserl. Polizeidirection in Strassburg* in der Zeit vom 1. Januar 1894 bis 1. Januar 1895; von C. Amthor in *Strassburg*.

*Bericht über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums und Untersuchungsamtes der Königl. Residenzstadt Stuttgart* in den Jahren 1891 und 1892; von A. Klinger.

*Bericht der landwirthschaftlichen Landes-Lehranstalt und Versuchsstation in St. Michele a. E.* über das Jahr 1893; von E. Mach[5]).

## b. Untersuchungsanstalten des Auslandes:

*Bericht des chemischen Institutes der Haupt- und Residenzstadt Budapest* über das Jahr 1894; von M. Balló[6]).

*Chemisches Laboratorium der Stadt Czernowitz.* Bericht über das Jahr 1894; von Neumann Wender[7]).

*Bericht der k. ungarischen agriculturchemischen Versuchsstation in Debreczin* über das Jahr 1894; von V. Vedrödi[8]).

*Oeffentliches chemisches Laboratorium der Handels-Akademie zu Pozsony.* Bericht über die Jahre 1893 und 1894; von A. v. Asbóth[9]).

*Bericht über die Thätigkeit des bakteriologischen Laboratoriums des Allg. österreichischen Apotheker-Vereins* u. s. w. vom 1. September 1894 bis 31. August 1895; von Jos. Schrank[10]).

*Bericht über die Thätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des allgemeinen österreichischen Apothekervereins in Wien* für die Zeit vom 24. August 1894 bis 31. August 1895; erstattet von W. Mansfeld[11]).

*Oeffentliches chemisch-mikroskopisches Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.* Bericht über die Zeit vom 1. Januar bis 31. December 1894; von A. Jolles[12]).

*Dänisches Staatslaboratorium zu Kopenhagen.* Bericht über die Zeit vom 1. Oktober 1893 bis 30. September 1894; von H. Stein[13]).

*Cantonales chemisches Laboratorium Basel-Stadt.* Bericht über das Jahr 1894; von H. Kreis[14]).

*Bericht über die im Jahre 1894 im cantonalen Laboratorium in Bern*

---

1) Ber. der XIV. Vers. der fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Bayreuth 1895, 68. 2) Chem. Ztg. 1895, 263. 3) ebenda 408. 4) ebenda 1228. 5) ebenda 80. 6) ebenda 427.
7) ebenda 710; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1895, 64.
8) Chem. Ztg. 1895, 236. 9) ebenda 219. 10) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1895, 767. 11) Forschungsber., Lebensm. u. s. w. 1895, 446; Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1895, 703. 12) Chem. Ztg. 1895, 428. 13) ebenda 784. 14) ebenda 904; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 215.

*vorgenommenen Untersuchungen von Nahrungs- und Genussmitteln;* von F. Schaffer[1]).

*Bericht des chemisch-analytischen Laboratoriums Luzern* über das Jahr 1894; von Schumacher-Kopp[2]).

*Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.* Bericht über das Jahr 1894; von A. Bertschinger[3]).

*Chemisches Laboratorium des Cantons St. Gallen* Bericht über das Jahr 1894; von G. Ambühl[4]); für den *Canton Tessin:* von E. Vinassa[5]).

*Laboratorium für den Canton Thurgau in Frauenfeld.* Bericht über das Jahr 1894; von A. Schmid[6])

*Gemeentelijk Laboratorium van den Keuringsdienst van Voedingsmiddelen Rotterdam.* Bericht über das Jahr 1894; von A. Sam[7]).

*Analytical and Chemical Technical Laboratory, New-York.* Jahresbericht; von H. Schweitzer[8]).

*Verfälschungen in den Vereinigten Staaten. Bericht der Gesundheitscommission zu Massachusetts* im Juli, August und September 1894; von S. H. Aboth[9]).

*Minnesota State Dairy and Food Commission.* Bericht über die Zeit vom 31. Juli 1893 bis 31. Juli 1894; von E. N. Eaton[10]).

*Nahrungsmittel-Untersuchungen von Fiume;* von Benysek[11]).

Bericht über die 14. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Bayreuth im Jahre 1895[12]).

Ueber die *Nothwendigkeit der Regelung des Lebensmittel-Verkehrs;* von E. Ludwig[13]).

Eine *Sammlung der gebräuchlichsten Verfälschungen von Nahrungsmitteln* hatte O. Haenle[14]) auf der Industrie- und Gewerbe-Ausstellung in Strassburg (1895) ausgestellt.

*Sind die Fluoride giftig?* von Neumann-Wender[15]). Es steht ausser Zweifel, dass die Fluoride bald sowohl zur Conservirung von Lebensmitteln, als auch als Antiseptica in der Medicin ausgedehnte Anwendung finden werden. Leider stehen noch die Befürchtungen über die Giftigkeit der Fluoride einer allgemeineren Anwendung derselben hindernd im Wege. Während die Thierversuche sehr günstig ausfielen, lauten die Berichte über die Versuche am Menschen weniger ermunternd.

Ueber den Nachweis von Fluor s. unter „Bier“ und „Wein“.

Der *Consistenzmesser und seine Anwendung in der Nahrungsmittelanalyse sowie in der pharmaceutischen Praxis;* von Weiss[16]). Eine Beschreibung dieses Apparats und die Art seiner Verwendung bei den Untersuchungen kann ohne gleichzeitige Beifügung einer Abbildung nicht gegeben werden. Der Apparat kann vielseitige Anwendung finden, z. B. zur Bestimmung der Trockensubstanz in

---

1) Rev. intern. des falsif. 1895, VIII, 200; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 268. 2) Chem. Ztg. 1895, 308. 3) ebenda 1097. 4) ebenda 905. 5) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 502. 6) Chem. Ztg. 1895, 1385. 7) ebenda 1071.
8) ebenda 1630. 9) Rev. intern. des falsif. 1895, VIII, 114.
10) Chem. Ztg. 1895, 753. 11) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 378.
12) Forschungsberichte über Lebensmittel 1895. 13) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 140. 14) Journ. de Pharm. v. Elsass-Lothr. 1895; durch Pharm. Ztg. 1895, 776. 15) Pharm. Centralh. 1895, 292.
16) Apoth.-Ztg. 1895, No. 93 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1895, 522 (Abbildg.).

Milch, zur Prüfung der Butter und des Schweinefettes, zur Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehl, zur Bestimmung des Gehalts an Zucker und Alkohol in Likören, zur Untersuchung von Bier u. s. w., ferner zur Bestimmung des Gehalts von Gummilösungen, zur Extract- und Alkoholbestimmung in Tincturen u. s. w.

G. Jörgensen[1]) hat eine in der Chemiker-Zeitung (1894, 71) angegebene Methode zur *maassanalytischen Bestimmung der Borsäure* auf ihre Anwendbarkeit in der Nahrungsmittel-Chemie geprüft. Er verfährt mit einer mit Borsäure versetzten Milch folgendermaassen:

100 g Milch, mit gewogenen Mengen Borsäure versetzt, werden nach dem Zusatz von etwas Natriumcarbonat eingedampft, und wird der Abdampfrückstand möglichst vollständig eingeäschert, die Asche mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, filtrirt, nachgespült und zur Beseitigung aller Kohlensäure erwärmt. Zu dem Filtrat wird Phenolphthaleïn und Natronlauge gesetzt, die beim Herannahen des Neutralisationspunctes einen Niederschlag von Phosphaten bewirkt, der aber die Beobachtung der Farbreaction nicht erschwert. Die hierauf mit Glycerin versetzte neutralisirte Lösung wird mit Normallauge titrirt; 62 g Borsäure brauchen bei dieser Versuchsanordnung 1014 cc Natronlauge.

Den *Nachweis von Borsäure* haben Villiers und Fayolle[2]) dadurch erleichtert, dass sie an Stelle der gebräuchlichen Methode den folgenden sicheren Weg vorschlagen: Man befeuchtet die vollständig veraschte Substanz mit etwas Schwefelsäure, fügt einige Kubikcentimeter Methylalkohol hinzu und destillirt das Gemisch so lange, bis weisse Dämpfe von $H_2SO_4$ übergehen. Das Destillat lässt beim Verbrennen noch $^1/_{10}$ mg Borsäure erkennen.

Eine Methode zur *Bestimmung von Borsäure* beschreiben auch Jay und Dupasquier[3]).

Man befreit die zu untersuchende Substanz zuerst von allen organischen Stoffen, trocknet und pulvert dieselbe und füllt sie in einen Kolben von 200 cc Inhalt, in welchem sich 25—30 cc Methylalkohol und etwas Salzsäure oder Schwefelsäure befinden. Der Kork dieses Kolbens ist doppelt durchbohrt. Durch die eine Bohrung führt bis fast zum Boden eine Glasröhre, deren äusserer Theil durch einen Kühler führt. Durch die andere Bohrung führt ein Abzugsrohr bis zum Boden eines zweiten ebenso grossen Kolbens. Am Ende des Kühlers wird eine andere Abzugsröhre, welche ebenfalls in den zweiten Ballon führt, befestigt. Dieser zweite Kolben enthält 1—3 cc titrirte, kohlensäurefreie Kalilauge. Beide Kolben werden erhitzt, der erste im Anfang etwas stärker. Sobald der Methylalkohol in ihm zum Kochen gekommen ist, wird der zweite Kolben auf gleicher Temperatur erhalten. Auf diese Weise bezwecken die Verfasser, dass die Borsäure durch den kochenden Methylalkohol extrahirt und in die im zweiten Kolben befindliche Kalilauge übergeführt wird. Dort wird die Borsäure sofort gebunden, der Methylalkohol aber zufolge der gleichmässigen Erhitzung der Kolben wieder verdampft, durch den Kühler verdichtet und in das erste Gefäss zurückgebracht, sodass man mit einer geringen Menge Holzgeist ohne Unterbrechung der Arbeit die vollständige Extraction der Borsäure bewirken kann. Die im zweiten Kölbchen befindliche alkalische Flüssigkeit wird dann zur Ver-

---

1) Nord. pharmac. Tidskr.; durch Pharm. Centralh. 1895, 545.
2) durch Chem. Centralbl. 1895, II, 17. 3) Journ. de Pharm. et de Chem. 1895, 6; Pharm. Ztg. 1895, 666.

dampfung des Methylalkohols und zur Erzielung eines constanten Volumens erhitzt, dann schwach angesäuert, wiederum zur Vertreibung etwa vorhandener Kohlensäure erhitzt und dann bei einer Temperatur von 15—20° zur Bestimmung der Borsäure titrirt.

*Extractionsapparate.* Eine *Modification zum Soxhlet'schen Extractionsapparat* hat Philips [1]) angegeben. Der Apparat, für den Verf. die Vorzüge des billigen Preises, geringerer Zerbrechlichkeit und beschleunigter Extraction beansprucht, wird durch die Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München geliefert. — Ein einfacher, von R. Pribram [2]) angegebener Extractionsapparat wird von J. W. Rohrbeck's Nachf. in Wien (Kärntnerstrasse) geliefert. — Einen neuen *automatischen Extractionsapparat* hat C. E. Parker [3]) angegeben. — Ueber einen neuen *Extractionsapparat* berichtete L. L. de Koningk [4]). — Einen neuen *Extractionsapparat* nach dem von Smetham und van Ledden-Hulsebosch angewendeten Princip hat J. J. L. van Rijn [5]) construirt. (Geissler in Bonn). — Ein von M. Hagen [6]) angegebener, von F. Mollenkopf in Stuttgart angefertigter *Extractionsapparat* ist eine Modification des Soxhlet'schen Apparates mit Quecksilberzelle statt Kork oder Einschliff, und des Einhängekühlers von Walther. — Einen *Extractionsapparat für Zucker, Fett, Gerbsäure und ähnliche Stoffe* hat Arthur Stein [7]) construirt.

Einen *Apparat zum Aufsaugen des Aethers beim Soxhlet'schen Aräometer* beschrieb Müller [8]).

Einen neuen, von Zeiss in Jena angefertigten *Universalapparat für refractometrische und spectrometrische Untersuchungen* beschreibt C. Pulfrich [9]).

Ueber eine *veränderte Form des Polarisationsapparates für chemische Zwecke* berichtet H. Landolt [10]).

Einen *neuen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure* hat Christomanos angegeben; denselben liefert die Firma Alt, Eberhardt u. Jäger in Ilmenau [11]).

Den bekannten *Rosenthal'schen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft* hat Ohlmüller verbessert [12]).

Kratschmer und Wiener [13]) geben folgende Methode zur *Bestimmung der Kohlensäure in der Luft* an. Eine genau ausgemessene Flasche aus farblosem Glase wird mit der zu untersuchenden Luft gefüllt; in die Flasche werden 100 cc einer Natriumcarbonatlösung gebracht, deren Gehalt vorher mit einer Schwefelsäure, von welcher 1 cc = 1 mg $CO_2$ entspricht, festgestellt worden

1) Milchztg. 1895, No. 36. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 167; Pharm. Ztg. 1895, 445 (Abbildg.). 3) Chemist and Drugg. 1895, 24.
4) Chem. Ztg. 1895, 1657; Pharm. Ztg. 1895, 736 (Abbildg.).
5) Pharm. Ztg. 1895, 466 (Abbildg.); Apoth. Ztg. 1895, 855 (Abbildg.).
6) Chem. Ztg. 1895, 2003. 7) ebenda 1833. 8) Milchztg. 1895, No. 33. 9) Chem. Ztg. 1895, Rep. 389 (Abbildg.).
10) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 3102. 11) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 2748; Pharm. Centralh. 1895, 94 (Abbildg.). 12) Arb. a. d. kais. Gesundheitsamt. 1895, Heft 2; Pharm. Ztg. 1895, 307 (Abbildg.).
13) Hygien. Rundschau 1894, 1117; durch Pharm. Centralh. 1895, 41.

ist. Nach halbstündigem Schütteln wird der Stopfen entfernt und nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthaleïnlösung möglichst rasch kalt mit der Schwefelsäure auf Entfärbung titrirt. Betrug die Menge der bis zur Endreaction erforderlichen Schwefelsäure auf 100 cc Natriumcarbonatlösung vor der Kohlensäureabsorption a, nach derselben b, so ist (a—b) $\times$ 2 gleich der Menge der in der Flaschenluft enthaltenen Kohlensäure. Die diesem Verfahren zu Grunde liegende Reaction beruht auf der Beobachtung, dass beim Titriren von Natriumcarbonat (unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator) in der Kälte genau die Hälfte von der bei anhaltendem Kochen nöthigen Schwefelsäure verbraucht wird.

Zur *Kohlensäurebestimmung in der Luft* benutzt Rosenthal[1]) ein *colorimetrisches Verfahren,* welches darauf beruht, dass man die Luft durch eine sehr verdünnte ($^1/_{1000}$ normal) Lösung von Natriumcarbonat, welche mit Phenolphthaleïn roth gefärbt ist, streichen lässt. Enthält die Luft nur wenig Kohlensäure, etwa 0,5 %, so wird die Flüssigkeit entfärbt, sobald alles Monocarbonat in Bicarbonat umgewandelt worden ist. Enthält die Luft aber weniger als 0,5 % Kohlensäure, so tritt keine Entfärbung ein, weil bei solch geringem Kohlensäuredruck das Bicarbonat dissociirt wird; die Lösung wird nur etwas blasser.

Eine *neue Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten* hat F. Gantter[2]) angegeben; dieselbe beruht auf folgenden Reactionen: 1. Wird ein Nitrat in concentrirter Lösung mit phosphoriger Säure und Schwefelsäure erwärmt, so findet Reduction zu salpetriger Säure statt. 2. Eine Lösung von salpetriger Säure setzt sich beim anhaltenden Kochen mit Chlorammonium derart um, dass Stickstoff sowohl aus der salpetrigen Säure als aus dem Salmiak frei wird.

Zur *Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung* liegen verschiedene Mittheilungen vor:

H. Chausse[3]) empfiehlt an Stelle des Quecksilbers Kupfersulfat anzuwenden, bei welchem allerdings die Reaction langsamer verläuft, aber bei passender Regulirung der Wärmequelle keiner Beaufsichtigung bedarf. — Nach B. Dyer[4]) eignet sich für Futter- und Düngemittel das Kjeldahl-Gunning'sche Verfahren, welches einen Zusatz von Quecksilber und Kaliumsulfat zur Schwefelsäure vorschreibt. Bei Gegenwart von Nitraten, Nitroverbindungen oder anderer gewisser stickstoffhaltiger Gruppen ist die Modification von Jodlbauer anzuwenden, nach welcher der Schwefelsäure etwas Phenol oder Salicylsäure zugesetzt wird. — O. Kellner, O. Böttcher und G. Diesselhorst[5]), sowie A. Bömer[6]) empfehlen die Verwendung von phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure unter gleichzeitigem Zusatz von Quecksilber, da hierdurch in kürzerer Zeit zuverlässigere Resultate erhalten werden. — G. M. Denigés[7]) gelangt auf Grund vergleichender Versuche über die günstigsten Bedingungen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zu folgenden Schlüssen: 1. Reductionsmittel sind vortheilhafter als Oxydations-

1) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte; durch Pharm. Centralh. 1895, 692.
2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 25. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, I, 543; Chem. Ztg. 1895, Rep. 186. 4) Chem. Ztg. 1895, 1071. 5) ebenda 35. 6) ebenda 166. 7) durch Chem. Ztg. 1895, Rep. 70.

mittel zur raschen Beendigung der Reaction. 2. Rauchende Schwefelsäure wirkt nicht besser als gewöhnliche Säure. 3. Die Zerstörung der organischen Substanz geht um so rascher vor sich, je höher die Temperatur des Gemisches nach der Entfernung des Wassers ist. 4. Ein zu grosser Schwefelsäureüberschuss hat den Nachtheil, dass beim Neutralisiren Alkalisulfate auskrystallisiren. Das Erhitzen geschieht in langhalsigen Kolben von 300—400 cc Inhalt, wobei als Reductionsmittel 5 cc einer 30 %igen neutralen Kaliumoxalatlösung zugesetzt werden. Um Schäumen zu vermeiden, wird Alkohol zugefügt. Der Stickstoff wird volumetrisch bestimmt.

Zur *Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode* sind folgende Mittheilungen erwähnenswerth:

Nach H. Neubauer[1]) ist auf folgende Puncte besondere Rücksicht zu nehmen. 1. Die Lösung des gelben Niederschlages in 2,5 %ig. Ammoniak wird mit der üblichen Magnesiamischung langsam unter Umrühren gefällt. 2. Das Glühen ist etwa eine Stunde lang über einen starken Terquem- oder Teclubrenner fortzusetzen, wobei der Tiegel in voller Gluth sein muss. Es ist nothwendig sich zu überzeugen, dass der mit Magnesia versehene Tiegeldeckel nicht schon unter dem Einfluss des verbrennenden Gases allein im Gewicht zunimmt. Schwefelhaltiges Leuchtgas ist zu verwerfen, statt dessen kann ein Spiritusbrenner geeigneter Construction verwendet werden. — J. Hanamann[2]) will durch entsprechende Zusammensetzung des Molybdänsäure-Reagens Niederschläge von constanter Zusammensetzung erhalten haben, die nicht nur eine rasche, sondern auch genaue directe Bestimmung der Phosphorsäure mit Umgehung der Magnesiafällung gestatten. Er verwendet eine Molybdänlösung, welche auf 100 g Molybdänsäure 1 Liter 10 %iges Ammoniak und 1½ Liter Salpetersäure von 1,246 spec. Gewicht enthält. Auch die Maercker'sche Lösung kann verwendet werden, wenn derselben noch Ammoniak zugesetzt wird. — R. de Roode findet, dass die Molybdänmethode etwas zu hohe Werthe liefert, besonders wenn nur geringe Mengen Substanz in Arbeit genommen wurden. Niedrigere aber genauere Resultate werden erhalten, wenn man zu der untersuchenden Lösung noch eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt hinzufügt und bei der Berechnung berücksichtigt. Wiederlösen des Magnesiumniederschlages und nochmalige Fällung soll ebenfalls genauere Ergebnisse liefern. Die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure ist nach viertelstündigem Stehen bei 65° eine vollständige.

## B. Specieller Theil.

### Milch.

*Untersuchung und Beurtheilung der Kuhmilch für den Codex alimentarius der Schweiz* nach den Beschlüssen des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker[3]). Revision der Beschlüsse vom Jahre 1887.

Den *Eisengehalt der Milch* ermittelten Kunkel und Anselm[4]) im Durchschnitt zu 0,0009—0,001 g bei Kuhmilch und zu 0,001 g bei Ziegenmilch auf je 1 Liter.

Friedrichs[5]) stellte in der Milch einer Frau 1,1 mg Eisen pro Liter fest. Durch Verabreichung von Eisenphosphat liess sich

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, 60. 2) Chem. Ztg. 1895, 553. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 417; Chem. Ztg. 1895, No. 83 u. 84; Pharm. Ztg. 1895, 819. 4) Deutsch. Med. Ztg. 1895, 75. 5) Inaug. Diss. Würzburg.

der Gehalt an Eisen nicht steigern. Bei einer mit Kleie, Heu und Klee gefütterten Ziege fand F. in der Milch 1,6 mg Eisen pro Liter. Auch bei der Ziege vermochte Verf. durch Einführung von Eisenphosphat (0,2 bis 0,5 g pro Tag) eine erkennbare Zunahme des Milcheisens nicht herbeizuführen.

*Milch- und Butter-Ertrag in Beziehung zum Futter, zur Individualität und zur Körperbeschaffenheit der Kühe.* Mittheilungen der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Minnesota[1]).

*Untersuchung der Milch von 16 Kühen des in Ostpreussen reingezüchteten holländischen Schlages während der Dauer einer Lactation;* von K. Hittcher[2]).

*Stallprobenmilchen im Allgäu;* von Fr. J. Herz[3]). Mittheilung der für die Jahre 1892 bis 1894 ermittelten Werthe.

*Milchergiebigkeit und Milchgehalt im Allgäu*[4]).

Der *Fettgehalt der Milch von 92 Kühen der schwedischen Gebirgsrasse* war nach O. Arenander[5]) durchschnittlich ein ziemlich hoher, in einer grösseren Anzahl der Proben betrug derselbe über 5%.

Die *wissenschaftliche Abtheilung und das milchwirthschaftlich-bakteriologische Laboratorium der III. Deutschen Molkerei-Ausstellung in Lübeck;* Bericht[6]).

*Statistisches über die deutsche Milchwirthschaft und die Bedeutung derselben*[7]).

Die *belgische Milchwirthschaft;* von J. Troude[8]).

*Milchwirthschaft im Staate Piauky, Nordbrasilien;* Bericht von F. Anderegg[9]).

Anhaltspuncte zur *Unterscheidung von Dürrfutter- und Grünfuttermilch* erlangt man nach F. Schaffer[10]) auf colorimetrischem Wege. Eine grössere Anzahl von vergleichenden Versuchen zeigte, dass die ätherischen Milchfettlösungen bei Dürrfutter viel heller waren als bei Grünfütterung.

Der *Einfluss der Futternoth im Jahre 1893 auf die Beschaffenheit der Milch* äusserte sich nach Untersuchungen von H. Kaemmerer und H. Schlegel[11]) keineswegs in einer allgemein vermutheten Verschlechterung der Qualität der Milch, sondern überraschender Weise in theilweisem Ersatz des Fettes durch andere Bestandtheile, höchstwahrscheinlich Milchzucker, eine Wirkung, welche erfahrungsgemäss der Trockenfütterung zukommt.

Ueber den *Einfluss des Futters auf den procentischen Fettgehalt der Milch;* von J. Sebelien[12]). Die Fütterungsversuche ergaben übereinstimmend, dass es wohl möglich ist, durch das Futter die Milchmenge der Kühe zu beeinflussen, dass aber die procentische Zusammensetzung der Milch von dem Futter so gut wie unabhängig ist. Weitere Versuche zeigten, dass die einzelnen Bestandtheile eines übrigens gesunden und normal zusammengesetzten Viehfutters lange nicht die Einwirkung auf Geschmack und Qualität der Milch und Butter haben, welche man gewöhnlich geneigt ist, ihnen zuzuschreiben.

Ueber den *Einfluss des Futterwechsels und der Witterung auf die Menge und Beschaffenheit der Milch* berichtet Duncanson[13]). Acht Shorthornkühe erhielten 5 Wochen lang gleiches Futter, wurden dann in zwei

---

1) Milchztg. 1895, 7. 2) ebenda. 3) Mitth. Milch. Ver. Allgäu VI, 51. 4) Milchwirthsch. im bayer. Allgäu, 1895. Würzburg. H. Stürtz. 5) Milchztg. 1895, 6. 6) Pharm. Centralh. 1895, 621. 669. 7) Milchztg. 1895, No. 33, 34. 8) Journ. de l'Agricult. 1895, 23. u. 30. Juli. 9) Milchztg. 1895, No. 29. 10) Chem. Ztg. 1895, No. 57. 11) Forschungsber. üb. Lebensm. u. s. w. 1895, 9. 12) Molkereiztg. 1895, No. 44 u. 45. 13) Milchztg. 1895, 601.

Gruppen getheilt, die nun 10 Wochen lang in verschiedener Weise gefüttert wurden. Die absolute Fettmenge jeder einzelnen Kuh zeigte dabei nur geringe Schwankungen, da Milchmenge und procentischer Fettgehalt im umgekehrten Verhältniss standen. Die Kühe hatten in der ersten Hälfte des Vorversuchs Weidegang, später wurden sie warm aufgestallt; trotzdem machte sich der Einfluss der Witterung bemerkbar. Plötzliche Stürme und Temperaturerniedrigung bewirkten besonders Verminderung der Milchmenge, weniger Verminderung des Fettgehaltes derselben.

Untersuchungen über die *Wirkung des Walfisch-Fleischmehls und des Heringsmehls bei der Verfütterung dieser Stoffe besonders für das Milchvieh* hat J. Sebelien[1]) angestellt. Der procentische Fettgehalt der Milch scheint in den ersten Perioden der Fleischfütterung nicht merklich von dem Eingehen des Walfisch-Fleischmehls in die Futterration beeinflusst zu sein, denn das Uebergewicht von 0,1—0,2 % Fett, welches die Milch der betreffenden Gruppe über die der Controlgruppe zeigte, ist nicht grösser, als es während der gemeinschaftlichen Fütterung in der Vorbereitungszeit war. Dagegen ist es auffällig, dass bei fortgesetztem Ersatz von vegetabilischem Kraftfutter mit Walfisch-Fleischmehl der procentische Fettgehalt der mit diesem Futterstoffe gefütterten Gruppe unter den Fettgehalt der Milch der ohne Walfisch-Fleischmehl gefütterten Gruppe sinkt. Auch der Geschmack der Milch oder der Butter, oder die Haltbarkeit und die chemische Zusammensetzung der Butter wurden durch die Walfisch-Fleischmehl-Fütterung nicht beeinflusst. Dasselbe wurde bezüglich des Herings-Futtermehls festgestellt.

Ueber die *Ursache der Farbenveränderung und Coagulirung der Milch durch Wärme* haben P. Cazeneuve und Haddon[2]) Untersuchungen angestellt. Wird Milch 10—15 Stunden lang an der Luft im Wasserbade erwärmt, so wird die Milch gebräunt und sie gerinnt. Die Bräunung rührt von einer Oxydation des Milchzuckers in Gegenwart der Alkalisalze der Milch her. Hierbei bilden sich Säuren, worunter namentlich Ameisensäure nachweisbar ist, welche die Ausfällung des Caseïns bewirken.

Ueber den *Einfluss anstrengender Bewegung auf die Milchproduction*; von Th. Henkel[3]). Die abnorme Zusammensetzung der nach anstrengenden Märschen u. s. w. erzeugten Milch ist in der Praxis zu berücksichtigen bei Probemelkungen, Stallproben und bei Ermittelung des Fettgehaltes der Milch bei Zuchtthieren, was für Herdbuchgesellschaften von Wichtigkeit ist.

Die *Schwankungen der mittleren Grösse der Fettkügelchen in der Kuhmilch nach Lactation, Fütterung und Rasse, sowie über den physikalischen und chemischen Unterschied der grössten und kleinsten Fettkügelchen*; von E. Gutzeit[4]). In der umfangreichen Arbeit macht der Verf. zunächst auf die Fehler der bisherigen Untersuchungsmethoden aufmerksam und erläutert sein auf mathematischen Erwägungen aufgebautes Verfahren, durch welches er die Grösse der Fettkügelchen zu 0,0016—0,01 mm fand und über

---

1) Landw. Versuchsstat. 1895, XLVI, 259. 2) Compt. rend. 1895, 120, 1272. 3) Landw. Versuchsst. 1895, XLVI, 329. 4) Landw. Jahrbücher, 1895, XXIV, 539.

die anderen Verhältnisse weitere, in der Abhandlung einzusehende Schlussfolgerungen ableiten kann.

Ueber die *Einflüsse auf die Zahl und Grösse der Fettkügelchen in der Kuhmilch;* von Pankowski[1]).

Nach neuerdings von F. Schaffer und E. Hess[2]) angestellten Untersuchungen bestätigt sich die Ansicht der Landwirthe, dass *Kuhmilch nach dem Verwerfen fettarm sei*, nicht. Es waren zwar Schwankungen von 2,37—5,75 % vorhanden, welche aber offenbar von Nebenumständen abhängen und auch unter normalen Verhältnissen vorkommen können. Dasselbe gilt auch bezüglich des sonstigen Gehaltes der Milch.

Beiträge zur Kenntniss der *Zusammensetzung des Colostrums der Kuh* veröffentlichte V. Houdet[3]). Es folgt daraus, dass die Trockensubstanz des Colostrums unmittelbar nach der Geburt abnimmt und nach dem dritten Tage wiederum steigt, bis sie allmählich in die Ziffern der normalen Milch übergeht. Die Menge seines Fettes ist grossen Schwankungen unterworfen und die Zunahme seines Milchzuckers erfolgt stufenweise. Die Eiweissstoffe derselben finden sich suspendirt und in löslicher Form; beide Formen nehmen nach der Geburt ab und zwar die suspendirten Eiweissstoffe mehr als die löslichen. Das Calciumphosphat und die sonstigen Salze sind Anfangs reichlich vorhanden; am fünften Tage nach der Geburt werden sie in normalen Mengen gefunden. Inzwischen wird das Colostrum in seiner Farbe, seiner chemischen Zusammensetzung und in seinem Verhalten gegen Lab der normalen Milch immer ähnlicher.

Untersuchungen über die *Zusammensetzung der Kuhmilch im Verlauf der Lactationsperiode* hat W. Made[4]) angestellt. Es wurde eine indirecte Caseïn- und Albuminbestimmung in der Weise ausgeführt, dass 1) die Trockensubstanz in der Milch, 2) dieselbe in der daraus nach Labfällung erhaltenen Flüssigkeit und 3) ebenso nach Erhitzen und Ausfällen des Albumins in der aus A erhaltenen Flüssigkeit B bestimmt, und die ausgefällten Proteïnkörper, aus der Differenz der Bestimmungen berechnet wurden. In den gewonnenen Ergebnissen kommt die Thatsache zum Ausdruck, dass der Caseïngehalt im Laufe eines Jahres beträchtlich schwankt und zwar derart, dass der niedrigste Gehalt in eine Zeit fällt, in welcher sich das Vieh noch in den Ställen befindet. Die Arbeit verbreitet sich ausser über die zum Thema gehörigen Puncte an einigen Stellen noch über die Untersuchungsmethoden und die dabei wahrgenommenen Nachtheile und Mängel, für deren Beseitigung ebenfalls Anhaltspuncte gegeben werden.

Ueber *Aenderungen in der physikalischen Beschaffenheit der Milch unter Einwirkung von Labflüssigkeit vor Eintritt der Gerinnung;* von E. Gutzeit[5]).

1) Milchztg. 1895, 24. 2) Landw. Jahrb. Schweiz 1895, 89.
3) Annal. de l'Inst. Pasteur 1894, 8; Milchztg. 1895, 25.
4) Forschber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem. 1895, II, 191.
5) Milchztg. 1895, No. 46.

*Beiträge zur Kenntniss des Einflusses des Labfermentes auf die Eiweissstoffe der Milch und zur Bewerthung der Milch für Käsereizwecke;* von P. Hillmann[1]).

*Veränderlichkeit der latenten Gerinnungsperiode mit Lab versetzter Milch;* von C. Pagés[2]).

Zur *Frage der Stellung des Caseïns bei der Milchsäuregährung* führt G. Kabrhel[3]) weitere Versuche an, welche die früher von ihm aufgestellte Behauptung beweisen, dass die in der Milch sich bildende Magensäure mit dem Caseïn der Milch eine chemische Verbindung eingeht, wodurch ihre den weiteren, von den Mikroorganismen abhängigen Gährungsvorgang hemmende Einwirkung beseitigt wird.

B. Fischer[4]) bezeichnet für die *marktpolizeiliche Milchcontrole* als wünschenswerth, dass die zum Verkauf gestellte Milch in „genau bezeichneten Gefässen" feilgehalten werden muss, denn es ist öfters vorgekommen, dass den Aufsichtsbeamten Milchproben als „abgerahmte" übergeben worden sind, deren ursprüngliche Bestimmung es zweifellos war, als nicht abgerahmt verkauft zu werden. Ferner verlangt Fischer einen Declarationszwang für den Verkauf der Milch von Niederungsvieh, deren Fettgehalt sich zwischen 2,6 bis 2,8 % bewegt.

Die *Gesetze über den Verkehr mit Kuhmilch in den Vereinigten Staaten Nordamerikas*[5]).

Die *Untersuchungsmethoden der Milch und deren Producte mit besonderer Berücksichtigung der Milchcontrole;* von H. Tiemann[6]). Eine übersichtliche Betrachtung der gebräuchlichen Milchfettbestimmungsmethoden, in der an einigen Stellen auf kleinere Vortheile in der Ausführung aufmerksam gemacht wird.

Als zweckmässiges (?!) *Conservirungsmittel für Milch* erachtet Fr. Töllner[7]) ein unter dem Namen *„Aseptin"* empfohlenes Präparat, bestehend aus 50 Theilen Bromammonium, 200 Theilen Zucker und 300 Theilen Wasser, zu einem Sirup gekocht, und versetzt mit 200 Theilen Borsäure, 25 Theilen Borax und 75 Theilen Milchzucker.

Die unter den Namen „Australiana", „Glacialin", „Barmenit", „Salvalatte" u. s. w. im Handel vorkommenden *Milchconservirungsmittel* sind nach G. Sartori und Besana[8]) im Wesentlichen immer dieselben Substanzen, nur in verschiedenen Mischungsverhältnissen, nämlich Borsäure und Borax.

Zum *Nachweis von Chromaten*, welche neuerdings als — übrigens unzulässiges — Conservirungsmittel für Milch empfohlen und angewendet werden, empfiehlt Denigès[9]) folgendes Verfahren: Man mischt in einem Reagensglase 1 cc Milch mit 1 cc einer

---

1) Inaug.-Diss. Leipzig 1895. 2) Rev. vétérin. durch Milchztg. 1895, 18. 3) Arch. f. Hyg. XXII, 392. 4) Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes der Stadt Breslau 1893/94. 5) Milchztg. 1895, 18.
6) Forschungsber. Lebensm., Hyg. u. for. Chem. 1895, II, 239.
7) Milchztg. 1895, No. 38. 8) ebenda 31.
9) Rép. de Pharm. 1895, No. 10.

$^1/_{10}$-Normalsilberlösung und schüttelt tüchtig durch. Bei Gegenwart selbst sehr geringer Dosen von Chromat oder Bichromat wird die Mischung eine gelbe bis rothgelbe Farbe annehmen. Handelt es sich um weniger Chromat als 0,002 %, so ist es nothwendig, der Sicherheit halber einen Controlversuch mit reiner Milch zu machen. — War die Milch in Folge langen Stehens etwa schon sauer geworden, so empfiehlt es sich, derselben eine Spur Calciumcarbonat oder Natriumacetat zuzufügen, ehe die Farbenreaction angestellt wird.

*Formalin als Milchconservirungsmittel.* In concentrirter Lösung kann man das *Formalin durch Titriren mit Ammoniak nach Legler quantitativ bestimmen.* Zum qualitativen Nachweis des Formalins in der Milch nach S. Rideal[1]) wird diese destillirt, und das Destillat mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung versetzt; Rothfärbung zeigt die Anwesenheit von Formalin an. Das Formalin ist dem Borax und der Borsäure als Milchconservirungsmittel vorzuziehen, da es in viel geringerer Menge wirksam ist als diese. — Nach J. Bevan[2]) conserviren 4 Tropfen Formalin 100 cc Milch 6 Wochen lang. Wenn die Milch schon stark zersetzt ist, so kann ein Formalinzusatz die Weiterzersetzung nicht völlig verhindern, sondern nur verzögern. Nach längerem Stehen einer mit Formalin versetzten Milch findet man den Gehalt an Trockensubstanz merklich erhöht; wahrscheinlich wird der Milchzucker in Galaktose verwandelt, worauf auch das gummiartige Aussehen des Trockenrückstandes hinweist. In ähnlicher Weise scheint Rohrzucker in Traubenzucker umgewandelt zu werden. — Th. Weigle und S. Merkel[3]) fanden, dass ein Zusatz von 1 Th. Formalin zu 5000 Th. Milch, der durch den Geruch nicht mehr nachweisbar ist, die Milch bei 25° über 100 Stunden haltbar machte. Eine Veränderung des Fettes war nicht nachweisbar, wohl aber eine solche der Eiweisskörper: dieselben hatten ihre Löslichkeit in einer Mischung von Schwefelsäure und Essigsäure verloren. Die durch Bleiessig und Soda erfolgte Fällung des Caseïns erwies sich dickflockig und voluminös im Gegensatz zu der feinflockigen Fällung der normalen Milch. Schon aus diesem Grunde muss ein Zusatz von Formalin zur Milch, die der Kinderernährung dienen soll, beanstandet werden, da durch den Formalinzusatz die leichte Verdaulichkeit der Milch vermindert wird.

*Untersuchungen über die antiseptische Kraft des Formaldehyds;* von Henri Potterin[4]).

Die *desinficirenden Eigenschaften des Formaldehyds;* von L. Lewin[5]).

*Formalin, ein neues Conservirungs- und Härtungsmittel;* von Th. Bialuinzki-Biruli[6]).

Die *conservirenden Eigenschaften des Formaldehyds gegenüber*

---

1) Analyst. 1895, XX, 157. 2) ebenda 152. 3) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 91; Apoth. Ztg. 1895, 363. 4) Annal. de l'Inst. Pasteur. 1894, 796; Chem. Ztg. 1895, Rep. 29. 5) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, 268. 6) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 151.

*der Milch* werden auch von Fuchs und Schiff[1]) bestätigt. Sie fanden, dass durch einen Zusatz von 0,008 % Formaldehyd die Milchsäurebildung, unabhängig von der Dauer des Stehens der Milch, höchstens bis auf 0,26 % ging, während nicht conservirte Milch schon nach 20 Stunden 1 % Milchsäure enthielt.

Zum *Nachweis von Formaldehyd* berichten auch A. Brochet und R. Cambier[2]). Der Formaldehyd setzt sich mit gelöstem salzsauren Hydroxylamin unter Bildung von Formaldoxim um. Da salzsaures Hydroxylamin gegen den Indicator Methylorange neutral reagirt, kann man durch Titriren der freiwerdenden Salzsäure unter Verwendung des genannten Indicators den Formaldehyd bestimmen. Da sich die wässerige Lösung des Formaldoxims beim Kochen leicht in Wasser und Blausäure spaltet, so kann man mit Hülfe des Hydroxylamins auch den Formaldehyd scharf nachweisen. Man kocht die zu prüfende Flüssigkeit mit der wässerigen Lösung eines Hydroxylaminsalzes (jedoch nicht des salzsauren Salzes) und prüft dann auf Blausäure.

Zum *mikrochemischen Nachweis von Formaldehyd* hat Romijn[3]) ein Verfahren angegeben.

Zum *Nachweis von Formaldehyd in der Milch* destillirt man nach B. T. Thomson[4]) von 100 cc Milch 20 cc ab und versetzt das Destillat mit 5 Tropfen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, die man durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 cc Wasser, Versetzen mit verdünntem Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 cc erhält. Nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd in der Milch eine schwarze Trübung oder ein schwarzer Niederschlag. Thomson empfiehlt den Formaldehyd zur Conservirung von Milchproben, die erst nach einiger Zeit untersucht werden sollen.

Nach H. Droop-Richmond und L. Kidgell Boseley[5]) lässt sich Formaldehyd mit Hülfe von Fehling'scher Lösung oder von ammoniakalischer Silberlösung nachweisen. Der Nachweis desselben mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung ist unsicher. Nach O. Hehner wird formalinhaltige Milch durch 94 %ige Schwefelsäure blau gefärbt; die Verf. wiesen nach, dass diese Reaction durch die Eiweissstoffe der Milch hervorgerufen wird. Besser verfährt man in der Weise, dass man die Milch destillirt und das Destillat mit Peptonlösung und Schwefelsäure versetzt; bei Verwendung der ursprünglichen Milch wird die Farbenreaction oft durch Verkohlen der organischen Substanz verdunkelt. Auch mit Diphenylamin lässt sich der Formaldehyd nachweisen; man löst Diphenylamin in Wasser und setzt nur soviel Schwefelsäure zu, dass völlige Lösung eintritt. Fügt man hierzu die formalinhaltige Flüssigkeit oder deren Destillat und

---

1) Zeitschr. Nahr. u. s. w. 1895, 218. 2) Compt. rend. 1895, CXX, 449. 3) Pharm. Ztg. 1895, 407. 4) Chem. News 1895, 247. 5) Analyst. 1895, XX, 154.

kocht, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der durch Nitrate grün gefärbt wird.

Ueber die *Anwendung neuerer physikalischer Methoden zur Beurtheilung von Milch* hat E. Beckmann[1]) in Gemeinschaft mit E. Jordis Versuche angestellt, inwiefern man das electrische Leitungsvermögen der Milch zu deren Beurtheilung benutzen kann. Ein Herabgehen der Leitungsfähigkeit deutet auf Wässerung; eine Steigerung der Leitungsfähigkeit wird sowohl durch Säuerung, wie auch durch Neutralisations- und Conservirungsmittel erzeugt. Wie der Verf. selbst in seiner Einleitung bemerkt, werden diese und ähnliche physikalische Methoden nicht den Werth einer chemischen Analyse beanspruchen können und dürften daher nur für Orientirungs- oder Controlzwecke, womöglich an der Hand einer Stallprobe Verwendung finden. Wünschenswerth wäre, wenn die Gefrierpuncts- und Leitungsfähigkeitsbestimmungen auf eine grössere Anzahl von Milchproben ausgedehnt würden.

K. Böhmländer[2]) leitet auf rein mathemathischer Grundlage folgende *Formeln zum Gebrauch bei gerichtlichen Milchuntersuchungen* ab. Als Ausgangspunct wird eine Stallprobe gewählt, die in 100 Theilen Milch enthält: $f_1$ Theile Fett, $t_1$ Theile fettfreie Trockenmasse und $w_1$ Theile Wasser; die entsprechenden Procente der durch Fettentzug und Wasserzusatz hergestellten Mischung sind mit den Indices 2 versehen. Mit Zuhülfenahme einiger Gleichungen, welche sich aus den Beziehungen zwischen absolutem Gewicht, Volumen und specifischem Gewicht ergeben, gelangt der Verf. zu dem Resultate:

$$\text{Fettentzug} = f_1 - \frac{t_1}{t_2} f_2 \ \%$$

$$\text{Wasserzusatz} = \frac{t_1}{t_2} w_2 - w_1 \ \%.$$

Sind $f_1$, $t_1$, $f_2$, $t_2$ und $w_2$ in cc gegeben, so erhält man für Fettentzug und Wasserzusatz Volumprocente, sind die Angaben in Grammen ausgedrückt, so bekommt man Gewichtsprocente. Die Werthe $f_1$ und $f_2$, welche in beiden Hauptformeln vorkommen, sind direct zu bestimmen, ebenso die specifischen Gewichte beider Milchproben; $t_1$, $t_2$, $w_1$ und $w_2$ ergeben sich aus einer beigefügten Tabelle (I). Zur weiteren Vereinfachung der Rechnung tragen noch einige Tabellen bei, die eine bringt die Quotienten $\frac{t_1}{t_2}$, die andere $\frac{t_1}{t_2} f_2$ und die letzte $\frac{t_1}{t_2}$. $w_2$. — Hat man Fälschungen der Milch zu berechnen und verwendet man bei diesen Rechnungen nicht eine Stallprobe, welche genau die gleiche Zusammensetzung zeigt, wie die Milch, aus welcher eine Mischung hergestellt wurde, so begeht man einen Fehler. Die

1) Forschber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem. 1895, 368.
2) Milchztg. 1895, No. 9 u. 10; No. 28 u. 29.

Grösse dieses Fehlers hängt hauptsächlich ab von der Aenderung des specifischen Gewichts der Milch und wird beeinflusst durch die Aenderung des Fettgehaltes. Eine Zunahme des Fettgehaltes vergrössert für die Bestimmung des Wasserzusatzes den Fehler, der bei zunehmendem specifischen Gewichte entsteht, und verringert denselben bei abnehmendem specifischen Gewicht und umgekehrt. — Als Schlussergebniss erhält B. sodann folgende für die Praxis wichtige Regel:

„Man führe die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch sowie des Fettgehaltes so genau als möglich aus. Besteht die Vermuthung, dass die Zusammensetzung der Milch während der Zeit, welche mit der Fabrikation der Mischung bis zur Entnahme der Stallprobe verstrichen ist, sich geändert habe, so entnehme man eine weitere Stallprobe, vielleicht am nächsten Tage und beurtheilte daraus die Zusammensetzung der Milch, aus welcher die Mischung genommen wurde. Es wird sich alsdann empfehlen, nach den neuen Werthen die Fälschungen nochmals zu berechnen; für annähernde Resultate genügt es, wenn man für je 0,001, um welche das specifische Gewicht zu- oder abgenommen hat, vom berechneten Wasserzusatze 2,7 abzieht, oder zu demselben 2,7 addirt; zum Fettentzuge wird in diesem Falle 0,1 addirt oder es wird 0,1 abgezogen. Zu- oder Abnahme des Fettgehaltes beeinflusst den Wasserzusatz um 0,3, den Fettentzug um 0,1.“

Das *Hoppe-Seyler'sche Verfahren zur Caseïnbestimmung in Kuhmilch* besteht bekanntlich darin, dass die mit Wasser 20fach verdünnte Milch solange mit sehr verdünnter Essigsäure (0,075 bis 0,1 %) versetzt wird, bis eine flockige Gerinnung des Caseïns eintritt, sodann während $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde ein Strom Kohlensäure hindurchgeleitet und nach einigen Stunden die klare Flüssigkeit abfiltrirt wird. L. de Jager[1]) beutzt folgende Modification dieser Methode:

„Die Milch wird verdünnt und sogleich Kohlensäure hindurchgeleitet; während die Kohlensäureentwicklung fortwährend im Gang gehalten wird, fügt man verdünnte Essigsäure langsam tropfenweise hinzu. Plötzlich tritt Gerinnung auf und man hat bei etwas sorgfältigem Arbeiten die Sicherheit, keinen Tropfen zu viel hinzugefügt zu haben. Das weitere Verfahren ist dem Hoppe-Seyler'schen gleich.“

Zur *Identificirung und Bestimmung der Kohlehydrate in der Milch* verfährt A. Wynter Blyth[2]) wie folgt: Nach Abscheidung des Fettes und der Eiweissstoffe durch Zusatz von Essigsäure, Centrifugiren und Filtriren der Flüssigkeit bestimmt man im Filtrate den Milchzucker titrimetrisch und polarimetrisch; ist nur Milchzucker vorhanden, so stimmen die Ergebnisse der beiden Verfahren bis auf $\pm$ 0,2 % überein, nicht aber bei Gegenwart von Rohrzucker, da dieser zwar optisch activ ist, aber Kupferlösungen nicht reducirt. In diesem Falle muss man die Zuckerlösung invertiren und dann das Kupferreductionsvermögen bestimmen. Ist in der Milch Dextrose vorhanden, so muss man die Osazone darstellen; Lactosazon ist in heissem Alkohol leicht löslich, Glykosazon sehr wenig löslich.

Durch mehrere Versuchsreihen liefert R. Eichloff[3]) den Beweis der Zulässigkeit des *Weibull'schen Verfahrens zur Bestimmung des specifischen Gewichts in geronnener Milch* (s. Jahresber. 1894) und äussert sich über seine Ergebnisse selbst folgendermaassen: 1. Nach der Weibull'schen Methode kann man das spec. Gew. von geronnener Milch und von Buttermilch bestimmen bis

1) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1895, 561. 2) Analyst 1895, 121.
3) Milchztg. 1895, No. 48.

auf Zahlen, die innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen (bis + 0,0006), wenn a) die geronnene Milch nicht zu alt ist, und wenn b) die Ablesung nicht zu lange nach dem Durchschütteln von Milch und Ammoniak vorgenommen wird; 2. dieselben Ergebnisse, welche man mit dem Pyknometer erhält, bekommt man auch mit dem Aräometer; 3. zur Reduction der spec. Gew. der Mischung auf 15° kann man die für Milch aufgestellte Tabelle benutzen, wenn die Temperaturen nicht über 18° liegen.

J. Winter[1]) benutzt die *Constanz des Gefrierpunctes der Milch* zur Ermittlung von etwaigen Verdünnungen. Die beim Stehen der Milch vorsichgehenden natürlichen Veränderungen erniedrigen den Gefrierpunct; Verdünnungen mit Wasser erhöhen ihn. Auf diese Erfahrungen gründet sich die von Winter in kurzen Zügen angegebene Methode der Milchuntersuchung, die weiterer Ausarbeitung bedarf.

Zur *Prüfung der Milch auf Wasserzusatz*, insbesondere der abgerahmten Milch, soll nach H. Lescoeur[2]) die Milch gelabt und in der filtrirten Molke Extract und Dichte bestimmt werden. Die Molke hat im Allgemeinen die Dichte 1,029—1,031; Verf. fand in einzelnen Fällen 1,027. Das Extract schwankt von 67 bis 71 g pro 1 l. Milch von geringerer Dichte als 1,027 und geringerem Extract als 67 g soll als gewässert erklärt werden. Der Wasserzusatz wird nach folgender Tabelle ersichtlich:

| | Dichte des Serums | Extract pro 1 L Serum |
|---|---|---|
| Reine Milch . . . . . . . . . . | 1,030 | 70 g |
| 100 Th. Milch + 10 Th. Wasser . | 1,0275 | 64 „ |
| 100 „ „ + 20 „ „ . | 1,0251 | 59 „ |
| 100 „ „ + 30 „ „ . | 1,023 | 54,5 „ |

Auch in saurer Milch, welche nach Erreichung eines Gehalts an Milchsäure von 5—6 g pro 1 l einige Zeit eine constante Zusammensetzung hat, kann in gleicher Weise ein Wasserzusatz durch Untersuchung des Serums nachgewiesen werden.

Der *Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch* ist nach Drechsler[3]) — nach oberbayerischen Verhältnissen — anzunehmen, wenn das specifische Gewicht des durch freiwillige Gerinnung der Milch erhaltenen Milchserums unter 1,027 sinkt. Diese Bestimmung ist neben der Fettbestimmung das sicherste und rascheste Mittel zur Beurtheilung der Milch; mit dieser Methode wird auch die Beurtheilung bereits geronnener Milch ermöglicht. Die Fällung des Caseïns durch Lab oder Säuren ist nicht empfehlenswerth, weil diese Stoffe das specifische Gewicht der Molke ändern.

Um *getaufte oder zu wässerige Milch zu erkennen*, füllt Dinkler[4]) ein graduirtes Litergefäss mit Milch und lässt diese

1) Compt. rend. 1895, No. 20. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895. Ser. 6. I. 395. 3) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. V, Heft 4 u. 5. 4) Pharm. Ztg. 1895, 403.

24 Stunden im Eisschrank und 24 Stunden bei normaler (20° R.) Temperatur stehen. Ist die Milch unverfälscht, so stellt sie hiernach eine gleichmässig feste Masse dar, die 20% Rahm abgesondert hat; getaufte Milch verhindert ein gleichmässiges Gelatiniren der Milch und gleichmässiges Absondern des Rahmes; die Milch erscheint halbflüssig von Caseïnflocken durchsetzt.

Das Verfahren zur *Säurebestimmung der Milch durch Kalkwasser* ist nach E. Holm 1) sehr zu empfehlen. Die Darstellung geschieht auf die Weise, dass man Kalk in einer Flasche löscht, sorgfältig umschüttelt und dann wieder absetzen lässt. Die dadurch erhaltene Kalklösung hält sich bei einer einigermaassen gleichen Temperatur mehrere Monate hindurch unverändert. Dieses wurde an Proben, die gleichzeitig dargestellt waren, durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure festgestellt.

Die *Brauchbarkeit der Säurepillen (Stockes bezw. Eichler) zur Bestimmung des Säuregehaltes der Milch* hat Schrott-Fiechtl 2) festgestellt.

*Trichloressigsäure als Reagens bei der Milchanalyse.* Stefan Bondzynski 3) hat, durch Obermayer's Arbeiten veranlasst, versucht, die Trichloressigsäure zur maassanalytischen Bestimmung der Eiweisskörper der Kuhmilch heranzuziehen, indessen ohne Erfolg, da die Trichloressigsäure einmal bis auf geringe Spuren aus dem Eiweissniederschlage auswaschbar, und der Niederschlag nicht unlöslich in Wasser ist. Andererseits zeigten die Versuchsergebnisse aber, dass die Trichloressigsäure bei der *gewichtsanalytischen Bestimmung der Eiweisskörper und des Fettes in der Milch* wohl verwerthbar ist.

Eiweissbestimmungen: Zur vollkommenen Ausfällung der Eiweissstoffe gehört ein erheblicher Ueberschuss der Säure. Die einzelnen Eiweissstoffe der Milch weisen ein verschiedenes Verhalten gegenüber der Säure auf. Durch eine verdünnte Lösung der Säuren fällt das Casein aus. Aus dem Filtrat ist sowohl durch eine concentrirte Säure als auch durch Kochen das Albumin in ausgefälltem Zustande zu erhalten. Aus dem casein- und albuminfreien Filtrat lässt sich durch sehr concentrirte Säure oder Säurekrystalle noch eine kleine Menge, 0,1 %, Eiweisskörper ausfällen. Dass das Verfahren zu einer quantitativen Trennung geeignet ist, soll nicht behauptet werden. Zur Ausfällung der gesammten Menge Eiweissstoffe werden 10 g Milch und 10 cc einer 10%igen Säurelösung versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und mit einer verdünnten Säurelösung gewaschen. Die Eiweissmenge, die sich aus einer Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in dem erhaltenen Niederschlage berechnete, war befriedigend annähernd die gleiche, wie die bei der Tanninbestimmung erhaltene, vor welcher die Trichloressigsäure manche Vortheile voraus hat.

Fettbestimmung: Es werden 10—20 g Milch mit der gleichen Menge einer 15%igen Trichloressigsäure versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, zur Entfernung des grösseren Theils der Säure anhaltend mit Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet, wobei der Rest der Säure zer-

1) Milchztg. 1895, No. 37. 2) ebenda No. 32.
3) Landwirthsch. Jahrb. f. d. Schweiz VIII, 131; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 37.

setzt wird, und im Soxhletschen Apparat mit Aether extrahirt. Das Verfahren giebt genaue Resultate und hat den Vorzug, dass das lästige Eindampfen der Milch mit Gips (oder Sand), das Loskratzen des Rückstandes und das Umfüllen desselben fortfällt. Das Trocknen des Trichloressigsäureniederschlags geht sehr rasch vor sich und die Extraction mit Aether war in allen Fällen nach zwei Stunden eine vollständige. Von Obermeyer wurde die Verwendung der Trichloressigsäure zur Entfernung der Eiweisskörper bei Milchzuckerbestimmungen vorgeschlagen; Bondzynski liegen hierüber keine Versuche vor; der Vorschlag erscheint aber brauchbar, da die Säure im Stande ist, die Milch von Eiweiss und Fett zu befreien.

C. H. Wolff[1]) legt dar, wie die *Mohr-Westphal'sche Waage* nicht allein zur *Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch*, sondern auch unter Anwendung der Liebermann-Szekely'schen Methode mit geringer Abänderung die directe Ablesung des *Procentgehaltes der Milch an Fett* mit einer Genauigkeit von 0,003 % gestattet, so dass hierfür eine analytische Waage entbehrlich ist.

Zu diesem Zwecke werden in eine mit gutem Korkstöpsel zu verschliessende Flasche von etwa 200 cc Inhalt 50 g Milch, wozu jede gute Tarirwaage dienen kann, eingewogen, 5 cc Kalilauge 1,27 spec. Gew. hinzugesetzt und gut durchgeschüttelt. Zu diesem Gemisch giebt man 50 cc Petroleumäther 0,663 spec. Gewicht, setzt den Korkstöpsel wieder auf und schüttelt so lange kräftig, bis sich eine Emulsion gebildet hat. Zu dieser Emulsion fügt man alsdann 50 cc Alkohol (95/96%igen) hinzu und schüttelt wiederum gut durch. Nachdem die Flasche 4—5 Minuten gestanden, hat sich der Petroleumäther oben wieder abgeschieden. Man schüttelt noch 4—5mal, immer ¼ Minute lang, tüchtig durch, wobei man jedes Mal die Abscheidung des Petroleumäthers abwartet; derselbe hat nun alles Fett aufgenommen. Von der abgeschiedenen Petroleumätherschicht werden mit einer oben im stumpfen Winkel gebogenen Pipette, die bei 20 cc eine Marke trägt und die mittels eines mit einer Längskerbe versehenen, durchbohrten Korkes in jede Flasche lose passt, 20 cc abpipettirt und diese in einem kleinen, vorher tarirten Erlenmeyer'schen Kolben verdunstet. Die restirende Fettmenge wird direct auf der Westphal'schen Waage nach Procenten bestimmt. Hierzu bedarf man einer kleinen Bügelschale aus Aluminium, sowie 3 Reitergewichte von 2 g, 0,20 g und 0,2 g. Die Tarirung jedes mit laufender Nummer versehenen Kölbchens erfolgt in der Weise, dass ein kleines, mit derselben Nummer wie das Kölbchen versehenes Taragewicht etwa in Form eines gebogenen oder um den Kolben selbst befestigten Drahtes, eines Blechstreifens u. s. w. die Westphal'sche Waage genau zum Einspielen bringt, wenn auf der an Stelle des Senkkörpers hängenden, unten einen Haken zum Einhängen des Reiters tragenden kleinen Bügelschale der Kolben und ein 2 g-Reiter sich befinden. Es kommt nun, da 20 cc Aetherfettlösung = 20 g Milch sind, die in diesen enthaltene Fettmenge zur Wägung. Würde nach Wegnahme des mittarirten 2 g-Reiters die Waage zum Einspielen gelangen, so müsste das Gewicht der im Kolben befindlichen Fettmenge 2 g betragen, welche, da aus 20 g Milch herrührend, einem Fettgehalt von 10 % entspräche. Da dieser nun stets geringer als 10 %, so ist durch Einhängen des von der Schale abgenommenen 2 g-Reiters und seiner Unterdecimalen in die Nuten des Waagebalkens, genau wie bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes, die Waage zum Einspielen zu bringen und die Summe der abgelesenen Zahlen, unter Berücksichtigung, dass der 2 g-Reiter hier immer ganze Procente angiebt, von 10 % abzuziehen. Die restirende Zahl giebt den Procentgehalt an Fett in der

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 134; Referate in Pharm. Centralh. 1895, 195 (Abbildg.) und Apoth. Ztg. 1895, 319 (Abbildg.).

Milch bis in die dritte Decimale genau an. Z. B.: die im Kolben befindliche Fettmenge aus 20 g Milch beträgt 0,855 g, also 4,275 %; auf der Westphal'schen Waage sind die Reiter, um Gleichgewicht zu erzielen, auf 5,725 einzustellen: 10—5,725 = 4,275 %. Aluminiumschale, Reiter, kleine mit Tara versehene Kölbchen liefert Westphal in Celle.

Einer neuen von H. Weller [1]) angegebenen *Milchfettbestimmungsmethode* liegt der Gedanke zu Grunde, dass bei einer quantitativen Milchfettbestimmung nicht allein das extrahirte und getrocknete Fett wie seither, sondern auch der fettfreie und getrocknete Rückstand Verwendung finden könnte. Besonders hierfür construirte Aluminiumcapseln von etwa 15 g Gewicht werden mit ungefähr 3 g entfetteter, fein zertheilter, trockener Cellulose gefüllt und dieser nach dem Wägen 10 cc Milch hinzugefügt, deren Gewicht durch nochmaliges Wägen festgestellt wird. Die Capseln mit Inhalt werden darauf in einem Wassertrockenschrank bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet, dadurch die Trockensubstanz der Milch festgestellt, und darauf durch Ausziehen mit Aether in einem dazu passenden Extractionsapparat, Trocknen und Wägen der Capseln das Fett der Milch ermittelt. Empfehlenswerth ist der von H. Petrzilka besonders construirte Apparat, welcher von Ehrhardt u. Metzger in Darmstadt bezogen werden kann. Für alle die Fälle, wo die Wägung nicht im Laboratorium auf analytischen Waagen vorgenommen werden kann, ist zur Wägung der Capseln die von derselben Firma erhältliche Reimann'sche Substitutionswaage sehr empfehlenswerth.

Van Hamel-Roos [2]) berichtete über eine von ihm vorgenommene *Abänderung der Ritthausen'schen Methode zur Bestimmung des Gehalts der Milch an Fett- und Eiweissstoffen.* Er setzt zu der auf 35° erwärmten condensirten Milch (ca. 5 g), nachdem sie mit 20facher Menge Wasser verdünnt wurde, so lange behutsam eine 1 %ige Zinksulfatlösung, bis alle Fett- und Eiweisssubstanzen gefällt sind und darüber eine klare Flüssigkeit steht. Der abfiltrirte Rückstand wird gewaschen, bis 250 cc Filtrat vorhanden sind, dann nicht ganz getrocknet und im Soxhlet-Apparat extrahirt. Im Filtrat wird nach Zusatz von etwas Kalilauge durch Titrirung der Milchzucker, durch die Polarisation der Rohrzucker bestimmt. Man erhält durch diese Methode sehr befriedigende Ergebnisse. — Verf. beschäftigt sich mit einem Verfahren, welches erlaubt, den Gehalt der Milch an Fett- und Eiweisssubstanzen titrimetrisch zu bestimmen. Der Punct, bei welchem diese letzten Körper durch ein Metallsalz vollkommen gefällt werden, soll durch einen geeigneten Indicator angegeben werden. Versuche mit Bleiacetat und Jodkalium gaben bis jetzt noch keine genügenden Resultate.

Die *Thörner'sche Milchfettbestimmungsmethode* ist bekanntlich auf dem Gedanken aufgebaut, dass durch Kochen mit Kalilauge

1) Forschber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem. II, 80.
2) Chem. Ztg. 1895, 830.

das Milchfett verseift und somit in den Centrifugirröhrchen nicht Fett, sondern Fettsäuren zur Abscheidung gelangen. Weitere Versuche Thörner's und eine genauere Untersuchung der vermeintlichen abgeschiedenen Fettsäuren hinsichtlich ihres spec. Gew., Schmelzpunctes, Brechungsindex, Gehalt an flüchtigen Fettsäuren und Verseifungszahl führten zu dem Ergebniss, dass selbst bei einem Kochen mit Kalilauge von 3—10 Minuten keine Spur einer Verseifung eintritt und daher in den Röhrchen unzersetztes Milchfett und nicht Fettsäuren abgeschieden werden. Die Wirkung der Kalilauge beruht demnach allein darauf, dass die Caseïn- und Albuminsubstanzen der Milch in eine Säure, bezw. Essigsäure, leichter lösliche Modification übergeführt werden. Thörner wirft noch die Frage auf, wie der Vorgang wohl verläuft bei anderen Schnellfettbestimmungsmethoden, bei denen Schwefelsäure verwendet wird, da diese ja bekanntlich viel energischer verseifend auf Fette einwirkt wie Kalilauge.

Das vom specifischen Gewicht, bezw. dem Fettgehalt, sowie von der Temperatur abhängige Lichtbrechungsvermögen ätherischer Milchfettlösungen wird in der *Wollny'schen Methode der Milchfettbestimmung* in der Weise verwerthet, dass an einem Abbé-schen Refractometer eine besondere Einrichtung angebracht wurde, die gestattet, bei einer bestimmten und immer gleich bleibenden Temperatur zu arbeiten, wodurch das Verfahren zu einer Schnellfettbestimmungsmethode ausgebildet wurde. Zu 10 cc Milch kommen 4 cc Aether, 1 cc Kalilauge und 3 Tropfen Essigsäure; dann wird am besten auf einer Schüttelmaschine durchgeschüttelt und schliesslich bei 17,5° längere Zeit hindurch temperirt. Hat sich die Aetherfettschicht klar abgeschieden, so werden mit einem Glasröhrchen einige Tropfen zwischen die Refractometerprismen gegeben und abgelesen [1]).

Das Verfahren zur *Bestimmung des Fettgehaltes der Milch nach Nahm* (s. Jahresber. 1894) ist insofern vereinfacht worden, als die Menge der zur Untersuchung angewandten Milchmenge von 100 auf 20 cc reducirt, und die Lösung in ihrem Gehalte an Aetzkali erhöht wird. Dadurch wird die Untersuchungsdauer auf ein Drittel der Zeit gegen früher verkürzt [2]).

Mit dem *Flensburger Milchprüfer* (Centrifugalapparat zur Milchfettbestimmung) kann nach dreifacher Weise gearbeitet werden: 1. mit 95 % concentrirter Schwefelsäure und 5 % concentrirter Phosphorsäure, das Gemisch zu gleichen Theilen; 2. gleiche Mengen Milch und concentrirte Schwefelsäure + 0,5 cc Glycerin und 3. 0,5 cc einer 10 %igen Kalilauge oder einer gleichstarken Sodalösung 5 Minuten lang kräftig mit Milch schütteln, bis Ausbutterung eingetreten ist, dann mit kochendem Wasser auffüllen und das Ganze im Dampftopf ausschleudern [3]).

P. Hausamann [4]) theilt günstige Erfahrungen mit der

1) Milchztg. 1895. No. 38. 2) ebenda 14. 3) ebenda 39.
4) Chem. Ztg. 1895, No. 17.

*Gerber'schen Acid-Butyrometrie* mit und tritt angesichts deren Vortheile für diese Methode ein.

Zu hohe Resultate, welche von H. Höft[1]) mit diesem Verfahren erhalten wurden, waren auf unreinen, als „rein" gekauften Amylalkohol zurückzuführen, wodurch die Kautschukpfropfen angegriffen und Theile derselben gelöst wurden. Daher erscheint es nicht überflüssig, zur Vorsicht beim Bezuge von Amylalkohol für die Acid-Butyrometrie zu mahnen.

Ein *neues Lactobutyrometer* hat A. Longi[2]) construirt.

Das *Colibri-Butyrometer* des Bergedorfer Eisenwerkes, eine kleine handliche Form des Lindström-Butyrometers, ermöglicht, den Fettgehalt in einer grossen Zahl von Milchproben schnell, genau und billig auf einmal zu bestimmen. Das Princip desselben beruht darauf, dass man die Milchprobe mit einer Säure — concentrirte Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser auf ein specifisches Gewicht von 1,8 — versetzt, wobei das Caseïn sich auflöst, das Fett dagegen unaufgelöst bleibt. Durch Centrifugiren in besonderen Prüfern scheidet sich das Fett aus, welches dann durch den Druck des Wassers, das man durch ein Loch an der Seite des Prüfers in denselben hineintreten lässt, in den engeren eingetheilten Raum des Prüfers hinaufgedrängt wird, wo die Fettsäule, durch kaltes Wasser abgekühlt, eine consistente Form annimmt. Zufolge dieser Abkühlung bleibt die Fettsäule unverändert, so dass sich die Probe zu beliebiger Zeit nach der Prüfung noch ablesen lässt, was von grossem Vortheil ist, wenn man eine Menge von Proben abzulesen hat. — R. Krüger[3]) giebt eine nähere Beschreibung des Apparats.

*Verbesserungen an Apparaten zur Bestimmung des Fettgehaltes in Milch und anderen Substanzen.* Wosmam und The Dairy Supply Company. (Frankreich No. 240901.)

Bei Versuchen mit dem Quevenne'schen Cremometer an frischer, bei 70—80° pasteurisirter Milch fanden P. Cazeneuve und E. Haddon[4]), dass der Gebrauch der *Cremometer zur Bestimmung des Rahmgehaltes für pasteurisirte Milch* absolut zu verwerfen ist, während sterilisirte Milch (auch bei 110—115°) denselben Rahmgehalt wie frische Milch giebt. Verfasser schreiben der Oxydation und dem Unlöslichwerden des Caseïns beim Kochen der Milch an der Luft es zu, dass die Fettkügelchen zurückgehalten werden.

Die *Zusammensetzung condensirter Milch* fand C. P. Worcester in 13 Proben: Wasser 23,32—31,68 %, Trockensubstanz 68,32—75,4 %, Fett 3,15—7,83 %, fettfreie Trockensubstanz 61,05—70 %.

Eine Zusammenstellung der Ursachen der *Milchfehler* wurde von F. v. Görne[5]) gegeben; danach ist die Ursache der blauen Milch Bac. cyanogenes, die der rothen Milch entweder Blutbei-

1) Milchztg. 1895. 11. 2) Gazz. chim. ital. 1895, 441. 3) Molkereiztg. 1895, 18. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Ser. 6, I, 393. 5) durch Pharm. Ztg. 1895, 147.

mischung oder Bacillen, welche einen rothen Farbstoff produciren, die der schleimigen und fadenziehenden Milch Bacillus lactis viscosus Adametz. Ob die Ursache der bitteren Milch (geltige, rässe oder salzige Milch) auf Mikroorganismen zurückzuführen ist, steht noch nicht fest, hingegen ist dies für die Erscheinung des Käsigwerdens der Milch bereits bewiesen.

Mittheilungen über *Bakterien der blauen Milch*; von W. Zangenmeister[1]). Aus einer spontan blau gewordenen Milch, in welcher der Verf. den Bacillus cyanogenes vermuthete, konnte ein anderer, von jenem in seinen Eigenschaften abweichender Organismus gezüchtet werden, der unter dem Namen Cyaneofluorescenz beschrieben wird.

Ueber die *Ausscheidung der Bakterien durch die thätige Milchdrüse und über die sogen. bactericiden Eigenschaften der Milch;* von Fr. Baseneau[2]).

*Einfluss der Melkung auf den Bakteriengehalt der Milch;* von G. Leufvén[3]).

Ueber die *Constanz der Bakterienarten in normaler Rohmilch*; von H. L. Bolley[4]).

*Bakteriologische und chemische Untersuchungen über die spontane Milchgerinnung;* von C. Günther und H. Thierfelder[5]).

Zur *Charakterisirung der Duclaux'schen Tyrothrixarten sowie über die Variabilität derselben und den Zusammenhang der peptonisirenden und Milchsäurebakterien;* von W. Winkler[6]).

Ueber das *Verhalten der Cholerabacillen in roher Milch:* von Fr. Baseneau[7]). Im Gegensatz zu Hesse, welcher zu Cholerazeiten in der Milch ein prophylactisches Mittel erblickt, ergaben Verf.'s Versuche, dass die rohe Milch den Cholerabakterien gegenüber keine abtödtenden Eigenschaften besitzt.

Ueber das *Verhalten der Cholerabakterien in Käse und Milch:* von H. Weigmann[8])

Ueber das *Verhalten der Cholerabakterien in einigen Nahrungs- und Genussmitteln;* von Jos. Schrank[9]).

*Uebertragung der Immunität gegen Cholera mittels der Milch einer vaccinirten Kuh;* von N. Popoff[10]).

Die *Bedeutung der Milch für die Aetiologie der Diphtherie:* von M. T. Vladimirow[11]).

Einiges über *Milchverdünnung und die Anwendung unverdünnter Kuhmilch als Säuglingsnahrung ;* von Graanbom[12]).

Das *Abkochen der Milch im Ganzen für den Tagesbedarf des Kindes;* von L. Fürst[13]). Verf. fasst seine Ansicht über die Milchkocher in folgenden Sätzen zusammen:

Der Milchkocher muss 1. möglichst einfach sein. 2. Zapfapparate, welche den Hauptzweck haben, die Luftkeime beim Abfüllen auszuschliessen, sind entbehrlich. 3. Der Kocher soll ermöglichen, bei $^1/_4$stündigem Sieden die Milch vor dem Anbrennen zu schützen, das Ueberlaufen zu verhüten,

---

1) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. I, XVIII, 11. 2) Arch. f. Hyg. 1895, 44. 3) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1895, II, 824. 4) ebenda 795. 5) Arch. f. Hyg. XXV, 164; Apoth. Ztg. 1895, 915. 6) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1895, II, No. 17—19. 7) Arch. f. Hyg. 1895, XXIII, 170; Apoth. Ztg. 1895, 363. 8) Jahresber. d. milchwirthsch. u. bakter. Abthlg. d. landwirthsch. Versuchsst. Kiel 1893/94. 9) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1895, 5. 10) Centralbl. f. Bact. u. Paras. XVII, 106. 11) Arch. de scienc. biol. Petersb. 1894, III, 2; Apoth. Ztg. 1895, 87. 12) Nederl. Tijdschr. vor. Geneesk. 1894, 12; durch Deutsch. Med. Zeit. 1895, 75; Apoth. Ztg. 1895, 718. 13) Deutsch. Med. Ztg. 1895, 1007; Apoth. Ztg. 1895, 857.

gleichzeitig zum 24stündigen Aufbewahren der abgekochten und abgekühlten Milch zu dienen, das Abfüllen der Portionen leicht unter möglichster Abhaltung der umgebenden Luft von dem übrigen Inhalt zu gestatten, die Reinigung mit heissem Wasser, Soda und Sand zu bewirken. 4. Er muss frei von Rissen, Sprüngen und Glasurdefecten bleiben, darf innen keine Vorsprünge, Vertiefungen und Absätze haben, muss jede Oxydation, jedes Abschmelzen ausschliessen. 5. Das beste Material wäre wohl Nickel. Diesem am nächsten kommt glasirter Thon, alsdann erst verzinntes Blech. Am wenigsten geeignet ist emaillirtes Eisen. 6. Der Kocher muss ferner billig und haltbar sein, auch auf jedem Feuer verwendbar. 7. Die beim 24stündigen Stehen sich vollziehende Trennung der fettreichen Schicht von der fettärmeren lässt sich durch Schütteln des Kochers vor dem Abfüllen genügend ausgleichen. Ein Rührwerk ist entbehrlich.

Schliesslich wird, gleich der obligatorischen Fleischschau, auch eine obligatorische Milchschau verlangt, welche dieses empfindliche und wichtige Nahrungsmittel schon an der Productionsstelle medicinal-polizeilich controllirt.

Backhaus[1]) nimmt nach eigenen und fremden Muttermilchanalysen den nachstehenden Gehalt bei *Herstellung von Kindermilch* als erstrebenswerth an: Wasser 88,25, Eiweiss 1,75, Fett 3,50, Milchzucker 6,25, Asche 0,25 %. Anschliessend an den von Kehrer zuerst angeregten Gedanken: durch die Combination von Molke und Rahm eine geeignete Kindernahrung herzustellen, hat Backhaus aus Milch durch Centrifugation unter Labfermentzusatz bei bestimmter Temperatur ein relativ eiweissreiches Milchserum hergestellt. Hierbei geht ein leichtlöslicher Theil des Caseïns, sämmtliches Albumin und sämmtlicher Milchzucker in das Milchserum über. Die Vortheile dieses Säuglingsnahrungsmittels bestehen in geringem Gehalt von Kuhcaseïn, in Vermeidung des stets stark verunreinigten Milchzuckers und der sicheren Sterilisation. Backhaus hat vermittels dieses Milchserums unter Zusetzung von Rahm in verschiedenen Mengen und durch verschieden hochgradige Concentration drei Arten Säuglingsmilch hergestellt und theilweise sehr gute Erfahrungen gemacht.

*Verfahren zur Verminderung des Caseïngehaltes von Milch unter gleichzeitiger Regelung des Fettgehaltes.* D. R.-P. 82510 für A. Gärtner (Wien). Die Milch wird bis auf den Caseïngehalt der Frauenmilch mit Wasser verdünnt und dann durch Centrifugiren soweit von Fett befreit, dass der Gehalt an letzterem sich ebenfalls dem der Frauenmilch nähert.

Die *peptonisirenden Bakterien der Kuhmilch;* von S. Sterling[2]). Keines der üblichen *Milchsterilisirungsverfahren* macht die Milch keimfrei; niemals werden dabei die peptonisirenden Bakterien vernichtet. Das einfachste und leichteste Sterilisirungsverfahren ist die Abkochung der Milch in reinen Gefässen auf dem Küchenherde oder im Wasserbad. Zum Zwecke der Reinhaltung empfiehlt es sich jedoch, die Milch in kleinen, in wohlverschlossene Flaschen gefüllten Mengen abzukochen (Soxhlet-Methode). Die abgekochte Milch muss bei einer Temperatur unter 16° aufbewahrt werden. Mangels eines Eisschrankes muss die abgekühlte Milch in kaltem Wasser aufbewahrt werden. Peptonhaltige Milch unterscheidet sich nicht immer von normaler. Sterilisirte Milch unterliegt der Peptonisirung leichter als rohe. Die pep-

1) Deutsche med. Wochenschr. 1895, Vereinsbeil. S. 174; Chem. Ztg. 1895, No. 78. 2) Centralbl. f. Bact. u. s. w. 1895, I, 473.

tonisirenden Bacterien beeinflussen das Eiweiss unmittelbar, nicht etwa mittelbar durch irgend einen von ihnen abgesonderten chemischen Körper (Ferment). Der bittere Geschmack der Milch, welcher bisher allein dem Einflusse des Viehfutters oder der Anwesenheit von Eiterkörpern zugeschrieben wurde, hängt möglicherweise von der Anwesenheit von Pepton in der Milch ab.

Von Renk[1]) angestellte Untersuchungen über den *Austritt des Fettes aus der Emulsionsform in der sterilisirten Milch* führte zu folgendem Ergebniss: Die Fettausscheidung in sterilisirter Milch ist insbesondere von zwei Umständen abhängig, einerseits von dem Zustand der Ruhe, bezw. der Bewegung, andererseits von der Temperatur der Milch. Forcirte Bewegung, Ruhe, oder höhere Temperatur begünstigen die Fettausscheidung; mässige Bewegung oder niedere Temperatur verlangsamen dieselbe. Milch sollte daher bei einer unter 10° liegenden Temperatur aufbewahrt werden.

*Sterilisirte Kuhmilch als Nahrungsmittel für Säuglinge, Kranke und Reconvalescenten nach Untersuchungen der sterilisirten Milch der Braunschweiger Molkerei;* von R. Blasius und H. Beckurts[2]). Die Arbeit enthält die Ergebnisse zweijähriger Untersuchungen über die Herstellung, Behandlung und Verwendung sterilisirter Milch, wobei die bei dem Flaak'schen Verfahren geltenden Verhältnisse zu Grunde gelegt sind. Hinsichtlich des Centrifugirens der Milch ergeben die angeführten Zahlen nur eine geringe physikalische und chemische Veränderung der Milch: Specifisches Gewicht, Trockenrückstand und Fettgehalt nehmen etwas ab, Wassergehalt dagegen etwas zu. Die Zahl der Mikroorganismen wird ungefähr um ein Drittel vermindert. Durch die nach dem Flaak'schen Verfahren ausgeführte Sterilisirung erfolgte eine vollständige Abtödtung der Bakterien und nur dann war der Erfolg kein vollkommener, wenn absichtlich in abweichender Weise gearbeitet wurde. Bezüglich der von Renk beobachteten Fettausscheidung aus sterilisirter Milch, die bis zum 30. bis 37. Tage 25—43 % erreicht, gelangten die Verf. auch zu weit günstigeren Ergebnissen, indem dieselbe in der ersten Woche zwischen 1,46 und 3,50 % schwankte und am 36. Tage 7,8 % betrug.

Nach B. Bendix[3]) ist die *Sterilisation der Milch* der Pasteurisation bei weitem vorzuziehen, da bei der Erhitzung bis zu 102° nicht nur die Verdaulichkeit der Milch nicht leidet, sondern diese Methode bei genügender Vorsicht auch noch die sichere Gewähr der Abtödtung fast aller schädlichen Bakterien und Keime leistet, während beim Pasteurisiren die Vernichtung derselben, vor allen Dingen der Sporen, eine unvollkommenere bleibt. Bezüglich der Ausnützung steht die sterilisirte Milch absolut nicht hinter der nicht sterilisirten zurück, wie von einigen Autoren angegeben wird. Für die künstliche Ernährung kleiner

---

1) Arch. f. Hyg. 1895, 153; Apoth. Ztg. 1895, 159.
2) Deutsche Vierteljahresschrift f. öffentl. Gesundheitspflege, 1895, XXVII, 537. 3) Jahrb. Kinderheilk. 1894, Sept.

Kinder sollte nur sterilisirte Milch verwendet werden. — Bendix[1]) hat durch einschlägige Untersuchungen feststellen können, dass durch einmalige Sterilisation bei 100° (im Soxhlet'schen Apparat) eine chemisch nachweisbare *Modification in der Zusammensetzung der Milch nicht stattfindet.* Die Verluste, welche sich an Eiweiss und Fett durch wiederholtes Sterilisiren einstellen, sind immer noch so gering, dass dieselben für die Ernährung des Säuglings kaum in die Wagschale fallen können. Zum Schlus bemerkt Verf. noch, dass — da sich bei der vollkommenen Sterilisation doch immerhin nicht ganz zu vernachlässigende Verluste an Eiweiss und Fett feststellen lassen — auch dieser Umstand dafür spricht, sich für die alltägliche Praxis mit der einfachen Sterilisation der Milch nach Soxhlet'schem Princip zu begnügen.

Eine kritische Betrachtung der Sterilisirungsfrage stellte Biedert[2]) an. Neben den *Vortheilen der Milchsterilisirung* ist der dabei in Betracht kommende Nachtheil bezüglich der Schwerverdaulichkeit des Kuhcaseïns gegenüber dem Frauencaseïn nicht zu unterschätzen. Die *chemische Verschiedenheit von Menschen- und Kuhcaseïn* geht auch aus den neuesten Analysen von Camerer und Söldner[3]) hervor, welche neben dem gewöhnlichen stickstoffreichen Eiweiss der Menschenmilch noch von einem stickstoffarmen Körper viel mehr als in der Kuhmarktmilch nachwiesen. Camerer sieht in dem grossen Gehalt an dem stickstoffarmen Körper eine neue Bestätigung alter Angaben des Verf.'s über die Unterschiede der Menschen- und Kuhmilch.

Cazeneuve[4]) giebt in Beschreibung und Abbildung einen *Flaschenverschluss an, bei welchem die Milch beim Sterilisiren* in kochendem Wasserbade entgast und besonders von Sauerstoff befreit wird.

Eine von A. Stutzer angegebene *Vorrichtung zur Schmutzabsonderung bei Milchflaschen* besteht aus einer Milchflasche, einem auf ihren Hals passenden Gummischlauch von wenigen cm Länge, einem Quetschhahn und einem ebenfalls in den Gummischlauch passenden starken Reagensglas.

*Barlow'sche Krankheit und sterilisirte Milch;* von v. Starck[5]). Positive Anhaltspuncte über den Grund der Verdauungsstörungen durch sterilisirte Milch lassen sich erst dann mit Sicherheit aufstellen, wenn die Veränderungen im Einzelnen, welche die Eiweissstoffe durch das Sterilisiren, d. h. das Erhitzen der Milch über 100° erleiden, bekannt geworden sind.

*Bakteriologische Untersuchungen über die sterilisirte Milch;* von J. W. Troitzky[6]).

Zur *Bakteriologie der Petersburger Milch;* von M. P. Sacharbekow[7]).

*Kindermilch-Sterilisirapparat* von Zweiböhner[8]) (D. R.-P. 71043) ist zu beziehen von Evers u. Pistor in Kassel.

*Milchsterilisirung mittels Wärme.* Französisches Patent No. 242269 für Gouilleaume und Goltstein.

*Verfahren zur Sterilisirung und Condensirung von Milch.* D. R.-P. 82144; Zusatz zum D. R-P. 69824 für Popp u Becker in Frankfurt a. M.

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1895, 320. 2) Chem. Ztg. 1895, Rep. 306. 3) ebenda. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Ser. I, 489. 5) Münch. Med. Wochenschr. 1895, No. 42. 6) Arch. f. Kinderheilk. 1895, XIX. 97. 7) Wratsch. 1895, 325. 8) Milchztg. 1895, No. 31; Pharm. Ztg. 1895, 522.

Die Sterilisirung geschieht durch Einleitung von Dampf mit mehr als einer Atmosphäre Druck.

Einen practischen und handlichen *Sterilisirapparat*, welcher nicht nur zum Sterilisiren, sondern auch zum Anwärmen von Milch und anderen Flüssigkeiten gebraucht werden kann, beschreibt der Chem. and Drugg.[1]).

*Vorrichtung zum Verschliessen und Oeffnen von Gefässen innerhalb von Sterilisir- bezw. Pasteurisirapparaten.* D. R.-P. 77157 für Popp und Becker (Frankfurt a. M.).

*Vorrichtung zum Abfüllen steriler Flüssigkeiten in keimfreier Atmosphäre.* D. R.-P. 79365 für E. Galante (Paris).

*Flüssigkeitsfilter mit Sterilisirvorrichtung.* D. R.-P. 75663 für Carl Möller (Brackwede, Westfalen).

Eine *biologische Studie von pasteurisirter Milch und Sahne unter den Verhältnissen des Handels;* von N. L. Russell[2]).

Dass selbst vorsichtig *pasteurisirte Milch oft eine auffallend geringe Haltbarkeit zeigt*, liegt nach Beobachtungen und Untersuchungen von G. J. Leufvén[3]) vorzugsweise an einer Neuinfection der pasteurisirten Milch, wenn letztere während des Durchgangs durch einen Kühlapparat der Luft ausgesetzt wird.

*Pasteurisirung von Milch und Rahm zum directen Verbrauch*[4]).

*Pasteurisirapparat für Milch;* D. R.-P. 81704 für W. Wetterling (Metelsdorf b. Wismar).

*Apparat zum Sterilisiren und Pasteurisiren von Milch und anderen Flüssigkeiten.* D. R.-P. 117641 für H. Davidson.

*Herstellung sterilisirter und condensirter Milch;* französisches Patent No. 242003 für Escuyer.

*Apparat zum Pasteurisiren bezw. Sterilisiren von Milch u. dergl.;* D. R.-P. No. 79974 für A. G. Sündgren.

*Sterilisirung von Milch;* englisches Patent No 6306 (1895) für Rein und Lübbe.

*Sterilisirung von Milch;* englisches Patent No. 9765 (1894) für Hawskley.

*Sterilisiren von Milch;* englisches Patent für Nash No. 13712 (1894).

*Sterilisiren von Milch;* englisches Patent No. 19064 (1894) für Leslie.

Ein neues *Verfahren zur Milchcondensirung* besteht nach dem amerikanischen Fachblatt „The Breeders Gazette" in dem Gefrieren und nachherigen Centrifugiren der Milch[5]).

*Condensirte Milch;* englisches Patent No. 9626 für Hansen.

*Verfahren zur Präparirung von Milch;* amerikanisches Patent No. 539760 für George H. Walker und G. E. Gordon, Boston und J. H. Waterhouse, Malden, Mass.

*Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung und Vereinigung der in der Milch enthaltenen Nährstoffe.* D. R.-P. No. 81301. L. Hentschel, Altenburg.

*Condensiren und Conserviren von Milch;* englisches Patent No. 14675 (1894) für Mc. Intyre.

F. W. Casse[6]) ist ein *Apparat zur Aufbewahrung von Milch*, welche sich bis zu 14 Tagen darin unverändert erhält, patentirt worden.

Auerbach[7]) hat auf die bisher wenig gewürdigte grosse Bedeutung der *Schafmilch* aufmerksam gemacht. Kuhmilch enthält durchschnittlich 2,8—3 % Eiweiss und 2,9—3,4 % Fett, die Schafmilch dagegen ungefähr doppelt so viel (5,3—6,6 % Eiweiss

1) Pharm. Ztg. 1895, 521 (Abbildg.). 2) Centrbl. Bakt. u. Paras. 1895, II. Abth., 741. 3) ebenda 835. 4) Landw. Versuchsst. d. Univ. Wisconsin 1895, Heft 44. 5) Milchztg. 1895, No. 49.
6) Milchztg. 1895, No. 36; Pharm. Centralh. 1895, 650.
7) Therap. Monatsh. 1894, Okt.

und 5—8,6 % Fett). Das beste Milchschaf ist das ostfriesische bez. holländische. Sechs bis acht Wochen nach der Lammung enthält die Schafmilch am meisten Fett (bis 8,69 %); es würde sich daher diese Milch nach ausreichender Verdünnung auch zur Säuglingsernährung eignen.

Nach Untersuchungen von E. Stolberg[1]) über die *chemische Zusammensetzung des Milchfettes der Kuh, der Ziege und des Rennthieres* scheint in dem Gehalte an unlöslichen flüchtigen Säuren ein wesentlicher Unterschied zwischen den genannten Milchfettsorten zu bestehen. Das Milchfett des Rennthieres besitzt ausserdem eine nicht unbedeutend höhere Schmelz- und Erstarrungstemperatur, dagegen eine kleinere Koettstorfer'sche, Hehner-sche und Hübl'sche Zahl, als das Fett der Kuh- oder Ziegenmilch. Der Verf. hat zu einer Untersuchung das Aetherfettextract des Käse verwendet, dessen Identität mit dem Milchfett nicht nachgewiesen ist.

Die *Zusammensetzung von Rennthiermilch* hat Fr. Werenskiold[2]) an zwei Proben bestimmt.

*Kunstmilch* versuchte Klimont[3]) aus Wasser, Milchzucker, Caseïn, secundärem und primärem Calciumphosphat, Eidotter, Margarine und Sesamöl herzustellen, ohne aber zu einem täuschenden Ersatz der Milch gelangt zu sein.

Die Zusammensetzung einer französischen *Kunstmilch (Lait de beurre)* hat Meillère[4]) festgestellt und mit der von Landmilch verglichen:

| | Landmilch. | Lait de beurre. (5 Proben) |
|---|---|---|
| Trockenrückstand | 130 | 48—76 |
| Fett | 40 | 6—9 |
| Wasserfreie Salze | 7,20 | 3—5,60 |
| Saccharimetergrade | 25 | 8—12 |
| Phosphorsäure, als phosphors. Calcium berechnet | 3,80 | 1—1,40 |
| Gesammtstickstoff | 5 | 1,2—2,30 |
| Spec. Gewicht | 1,031 | 1,020—1,030 |

Noch schärfere Unterschiede zeigen die physikalischen Eigenschaften. Die Kunstmilch koagulirt nicht, auf ein Filter gebracht, lässt sie eine klare Flüssigkeit abfliessen, sich selbst überlassen, setzen sich die emulgirten Stoffe zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit klar erscheint. Verfasser stellte Ernährungsversuche mit jungen Ratten an, bei welchen die Versuchsthiere wegen Mangels an Nahrung eingingen. Lait de beurre ist demnach als Nahrung völlig werthlos.

*Extractum Lactis.* Unter diesem Namen stellt Marpmann's hygieinisches Laboratorium in Leipzig ein „Milchextract ohne Caseïn, Albumin und Zucker“ dar. Das Präparat soll die anorganischen Salze der Milch in nucleïnartigen Verbindungen enthalten und für die Darreichung von Kalk

1) Tidskr. for det norske Landbrug 1895, 330; Chem. Ztg. 1895, Rep. No. 31. 2) Tidskrift for det norske Landbrug 1895, 372; durch Chem.-Ztg. 1895, Rep. No. 33. 3) Milchztg. 1895, No. 32. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Ser. 1, 12.

besonders geeignet sein. 1 kg Milchextract entspricht ca. 2000 Litern Kuhmilch [1]).

*Milch-Chokolade* von G. Billetz [2]) ist ein neues aus Milch und Chokolade hergestelltes Präparat von folgender Zusammensetzung: 5,22 Wasser, 16,15 Stickstoffsubstanzen, 0,73 Theobromin, 11,84 Fett, 12,20 Milchzucker, 32,60 Rohrzucker, 3,63 Mineralsubstanzen, 17,63 % Stärke, Pflanzenfaser, andere nicht stickstoffhaltige Substanzen (aus der Differenz gefunden). Die Verdaulichkeit der Stickstoffsubstanz wurde zu 90,92 % gefunden, während ein guter holländischer Cacao 59,19 %, eine schweizerische Chokolade 55 % ergaben.

*Caseïnpulver und Eiweissbrot aus Magermilch als neue Nahrungsmittel* werden von Marpmann [3]) empfohlen. Ersteres soll als Suppenzusatz dienen und wird vortheilhafter mit Milchsäure statt mit Lab ausgefällt, wodurch dasselbe einen angenehmeren Geschmack erhält.

Die *Verwerthung der Molkereiabfälle;* von G. Marpmann [4]).

Ueber die *Verwendung von Magermilch;* von Süss [5]).

Ueber die *Mikroorganismen im Kefir* hat N. Essaulow [6]) Ermittelungen angestellt.

Beiträge zur *chemischen Analyse des Kumys* lieferte A. K. Allik [7]). Aus den angeführten Milchanalysen geht hervor, dass Stutenmilch, obgleich aus verschiedenen Gegenden stammend, im allgemeinen eine recht constante Zusammensetzung hat. Die vom Verf. ausgeführten Analysen zeigen die Zusammensetzung von Kumys verschiedenen Alters. Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile ist zu bemerken, dass Verf. die Eiweisskörper mit neutralem, schwefelsaurem Ammoniak fällt, den Milchzucker aber mit Fehling'scher Lösung titrirt, nachdem die Eiweisse mit Phosphorwolframsäure abgeschieden waren. Die Milchsäure kann im Kumys direct durch Titriren mit Alkali bestimmt werden. Ferner ist zu bemerken, dass die absolute Menge Stickstoffsubstanz durch den Gährungsvorgang kaum verändert wird. Pepton im Sinne Kühne's aber konnte im Kumys nicht nachgewiesen werden.

*Arakà* oder *Ojrán* ist ein berauschendes Getränk, welches die halbwilden Völkerschaften der sibirischen Steppen aus Milch herstellen [8]).

## Käse.

Zur *directen Bestimmung der beim Reifen des Käse entstehenden Eiweisszersetzungsproducte* wurde von E. Gfeller [9]) folgender Weg eingeschlagen: Es wurde eine bestimmte Lösung von Natriumnitrit hergestellt, ca. 1 g im Liter, und damit ein mit Schwefelsäure angesäuertes, aus ca. 5 g entfettetem und getrocknetem Käse hergestelltes und mit Phosphorwolframsäure von den Eiweisstoffen befreites Extract versetzt, bis Jodzink-Stärkepapier die Gegenwart von freier salpetriger Säure anzeigte. Es konnte aber schon nach

---

1) Pharm. Centralh. 1895, 436. 2) Bollettino Chimico-Farmaceutico 1895, 163. 3) Berl. Molkereiztg. 1895, 11. 4) Apoth. Ztg. 1895, 169. 5) Pharm. Centralh. 1895, 743. 6) Inaug.-Diss. Moskau 1895; Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, No. 3, 119; Pharm. Ztg. 1895, 757. 7) Inaug.-Dissert. Dorpat 1895; durch Chem.-Ztg. 1895, Rep. 17. 8) Chem.-Ztg. 1895, 77. 9) Landw. Jahrb. Schweiz. 1895, IX, 107.

Zusatz von kaum einigen cc freie salpetrige Säure nachgewiesen werden, welche auch nach längerem Stehen nicht verschwand. Diesem Verbrauche von Natriumnitrit entsprechen nur wenige $^1/_{100}$ % Amidstickstoff, weshalb angenommen werden muss, dass Amidsäuren, wie Leucin, Tyrosin und Phenylamidopropionsäure nur in ganz geringer Menge vorkommen, und dass die Hauptmenge der Eiweisszersetzungsproducte ganz anderer Natur ist. Dasselbe Verhalten zeigten verschiedene Emmenthaler Käse und es wurde dabei noch beobachtet, dass zu dem Versuch ein Ausfällen der Eiweissstoffe nicht nöthig ist.

E. Gfeller [1]) umgeht das von Bondzynski vorgenommene *Trocknen und Entfetten der Käse vor der Analyse* auf folgende Weise: Etwa 12 g fein gespaltenen Käses werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen von ca. 100 cc Inhalt abgewogen, mit 50—60 cc Petroläther versetzt und gut verkorkt etwa drei Tage stehen gelassen. Es empfiehlt sich, den Kork zu durchbohren zur Aufnahme eines Glasstabes, um die Masse gut durchrühren zu können. Hierauf wird das Kölbchen in eine Schale gestellt und Wasser zugegeben, bis der meiste Petroläther übergestiegen ist, der Rest desselben wird abpipettirt. Durch einen weiten Trichter spült man dann den Käse in einen 250 cc-Kolben und verfährt weiter, wie es Bondzynski in seiner Arbeit angiebt. Zu den ersten Versuchen wurde gewöhnlicher Aether verwendet, doch zeigte es sich, dass das Extract in Folge von Aetheraufnahme des Wassers zu klein ausfiel. Versuche, das Verfahren bei einem Weichkäse anzuwenden, schlugen bis jetzt fehl, indem viel zu grosse Zahlen erhalten wurden.

Beiträge zur *Untersuchung von Fett- und Margarinekäsen* lieferte M. Kühn [2]). Die überreifen Kunstfettkäse nehmen meistens einen wenig angenehmen, kratzigen und oft seifenartigen Geschmack an. Zur Ermittelung der procentischen Zusammensetzung verfuhr der Verf. in folgender Weise:

ca. 10 g einer guten Durchschnittsprobe verreibt man mittels eines Pistills u. s. w. in einer Berliner Porcellanschale (Krüger empfiehlt eine Reibschale) mit einem Gemisch von 3 Th. Alkohol und 1 Th. Aether. Nach 5—10 Minuten giesst man die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filter von ca. 15—16 cm Durchmesser, wiederholt die Digestion noch einige Male und spült dann den gesammten Schaleninhalt möglichst vollständig auf das Filter. Das Filtrat wird in einem gewogenen Kölbchen aufgefangen und der Destillation unterworfen, worauf der Rückstand schwach zu trocknen, also vollständig von Alkohol zu befreien ist. In der Porcellanschale haftenbleibende Käsereste werden nach dem Digeriren mit Aether und Trocknen durch Wägung bestimmt. In gleicher Weise wird der nach dem Verdampfen des Aether-Alkoholgemisches in dem ebenfalls vorher gewogenen Kölbchen zurückbleibende Rückstand mehrmals mit reinem warmen Aether behandelt, und das oben erwähnte und die Hauptmasse enthaltende Filter in einem Extractionsapparate vollständig mit Aether erschöpft. Dieser getrocknete Filterrückstand + die mit Aether behandelten Rückstände in der gewogenen Porcellanschale und in dem gewogenen Kölbchen bilden die fettfreie Trockensubstanz, das getrocknete und vereinigte Aetherextract wäre als Rohfett zu

1) Landw. Jahrb. Schweiz. 1895, IX, 107. 2) Chem. Ztg. 1895, 25.

bezeichnen. — Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wurden ca. 3 g angewendet, für die Aschenbestimmung ca. 5 g, diese wurden erst verkohlt, mit heissem Wasser ausgezogen und dann in der gewöhnlichen Weise weiter verfahren. — Die Bestimmung des specifischen Gewichts wurde bei 99.5 bis 100° sowohl mittels einer Westphal'schen Wage als auch mittels des Königs-schen Butteraräometers vorgenommen, welch letztere durchgängig etwas höhere Angaben zeigten.

Die ermittelten Werthe sind in Tabellen zusammengestellt.

Eine von O. Henzold[1]) angegebene *Methode der Gewinnung des Fettes aus Käse* soll bei der *Unterscheidung von Natur- und Kunstfettkäsen* Anwendung finden und frei von denjenigen Fehlern sein, welche dem Aetherextractions-Verfahren anhaften.

300 g in Würfel von etwa Erbsengrösse zerschnittener und in einer Reibschale zerkleinerter Käse werden mit 700 cc einer Kalilauge, welche vorher auf eine Temperatur von 22° angewärmt ist und im Liter 50 g Aetzkali enthält, in einer weithalsigen Flasche kräftig geschüttelt. Nach Verlauf von 5—10 Minuten hat sich der Käse gelöst und das Fett schwimmt auf der Oberfläche der Lösung in Gestalt kleiner Klümpchen, welche man durch langsames Hin- und Herbewegen der Flasche leicht zu grösseren Butterklumpen vereinigen kann. Darauf giesst man so viel kaltes Wasser in die Flasche, bis das Fett durch dieses in den Flaschenhals getrieben worden ist und mit einem Löffel abgenommen werden kann. Das so gewonnene Fett wird noch einige Male mit möglichst kaltem Wasser gewaschen, um den Rest der noch anhaftenden Kalilauge zu entfernen und um das Fett abzukühlen und fester zu machen, dann ausgeknetet, um es möglichst von Wasser zu befreien, ausgeschmolzen und das klare Fett filtrirt, worauf es sofort zur Untersuchung kommt. Durch Verseifung und Untersuchung der abgeschiedenen Fettsäuren wurde durch Parallelproben festgestellt, dass das Fett durch die Kalilauge keine Veränderung erfährt, dass aber dasselbe wohl von Schwefelsäure und Salzsäure bei der Gewinnung aus Rahm angegriffen wird, weshalb sich dieses Verfahren zur Fettabscheidung nicht eignet.

Einen Beitrag zum Studium der *Mineralstoffe im Käse* lieferten G. Mariani und E. Tasselli[2]). Die Verfasser haben in 15 italienischen Käsesorten verschiedenster Herkunft den Gehalt an Trockensubstanz, Reinasche, Chlor, Kalk und Phosphorsäure bestimmt und in sämmtlichen Proben weniger Kalk als Phosphorsäure gefunden. Auf 1 Th. Kalk kommen im Minimum 1,07 Th., im Maximum 1,75 Th. Phosphorsäure, während unter den Aschenbestandtheilen der Milch sich nach Söldner die basischen Bestandtheile stets im Ueberschuss über die Säuren befinden. Das Verhältniss zwischen Kalk und Phosphorsäure ist ferner bei den gleichen Sorten trotz vollständiger Verschiedenheit der Herkunft auffallend constant, indem es z. B. beträgt beim Gorgonzola 1 : 1,56, beim Schafkäse 1 : 1,6—1,25. Die Ansicht Hammarsten's, dass der aus saurer Milch mittels Lab gefällte Käsestoff weniger Calciumphosphat enthält als der aus frischer Milch, findet in den Untersuchungen der Verf. keine Bestätigung, indem sich gerade das Gegentheil herausstellte.

*Beziehungen zwischen dem Fettgehalt in der Milch und in den daraus bereiteten Limburger Käsen;* von Fr. J. Herz[3]).

---

1) Milchztg. 1895, 45.
2) Staz. speriment. agrar. ital. 1895, 23 durch Chem. Ztg. 1895, Rp. 10.
3) Chem. Ztg. 1895, 79.

Ueber den *Einfluss des sogenannten Nachwärmens bei der Käsefabrication auf die Reifungsproducte der Käse;* von F. Schaffer[1]).

Ueber den *Einfluss der bei dem Nachwärmen des Käses angewandten Temperatur auf die Bakterienzahl in der Milch und im Käse;* von E. v. Freudenreich[2]).

Die *Nachtheile und Vortheile der Verwendung von Buttermilch zur Käserei* wurden von E. Mer[3]) kritisch beleuchtet.

Zur *Kenntniss der chemischen Natur einiger Käsearten* veröffentlichte St. Bondzynski[4]) eine eingehende Arbeit. Im einleitenden Theil derselben verweist der Verf. auf die bis jetzt vorliegenden Arbeiten, welche einen Einblick in die chemische Natur des Käses, sowie dessen Reifungsvorganges gewähren. Den Kreis dieser Arbeiten versuchte Verf. durch eigene Untersuchungen zu erweitern und legte diesen folgende Gedanken zu Grunde: 1. eine Anzahl Analysen den erwähnten anzureihen, 2. die Untersuchungen auf einige andere Käsearten auszudehnen (Weidmann, Röse, Benecke haben sich hauptsächlich mit den Emmenthaler und einigen anderen Schweizerkäsen beschäftigt; dem Verf. erschien es von theoretischem und practischem Interesse, auch in Besitz von Zahlenmaterial für verbreitete Weichkäse zu gelangen), 3. die löslichen Eiweissstoffe eines reifen Käses näher kennen zu lernen. Auf den reichen Inhalt der Arbeit kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

*Weisse, sandige Körnchen in reifen Emmenthalerkäse;* von Fr. J. Herz[5]).

*Weitere bakteriologische Untersuchungen über den Reifungsprocess des Emmenthaler Käses;* von E. v. Freudenreich[6]).

Ueber den *jetzigen Stand der bakteriologischen Forschung auf dem Gebiete des Käse-Reifungsprocesses;* von E. v. Freudenreich[7]).

*Beitrag zur Bakterienflora des Käses;* von J. Henrici[8]).

*Micrococcus Sornthalii;* von L. Adametz[9]).

Beiträge zur Kenntniss der *Ursachen des bitteren Käses und der bitteren Milch* lieferte E. v. Freudenreich[10]). Die Zahl der bis jetzt bekannten, in Milch und Milchproducten bitteren Geschmack veranlassenden Mikroorganismen wird durch die Untersuchungen des Verf. um zwei neuentdeckte Bakterienarten vermehrt, von denen die eine — Micrococcus casei amari — aus bitterem Hartkäse, die andere — Bacillus liquefaciens lactis amari — aus spontan bitter gewordenem Rahm isolirt wurde.

*Rothe Käse.* Fr. J. Herz[11]) gelangte bei seinen Untersuchungen u. A. zu folgenden Schlüssen:

1. Unter bestimmten Verhältnissen kommen im Käse sehr geringe Mengen von Rhodanverbindungen vor. 2. Wenn durch Sauerstoffeinwirkung die im Käse vorhandenen Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze übergeführt werden, muss bei Gegenwart von Rhodan eine entsprechend deutliche Rothfärbung eintreten. 3. Dieses Rothwerden der Käse ist ein ganz anderer Vorgang, als das Salzroth- und wahrscheinlich auch das Bankrothwerden der Käse oder

1) Landw. Jahrb. Schweiz. 1895, IX, 93—99. 2) ebenda 100.
3) L'Industr. laitiere 1895, 20; Milchztg. 1895, No. 29.
4) Landw. Jahrb. Schweiz VIII, 189. 5) Mitth. Milchwirthsch. Ver. Allgäu VI. 9, 219. 6) Landw. Jahrb. d. Schweiz 1894, VIII.
7) Centralbl. f. Bakt. u. s. w. II. Abthlg. I, 854. 8) Inaug.-Diss. Basel 1895. 9) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. 1895, II, Bd. I, 465.
10) Landw. Jahrb. d. Schweiz, VIII, 1894. 11) Mitth. Milchwirthsch. Ver. Allgäu VI, 9, 213.

die directe Erzeugnisse rother Farbstoffe durch Pilze, z. B. Prodigiosus. 4. Von einer hygienischen Bedeutung so geringer Spuren von Rhodanverbindungen kann keine Rede sein.

Ueber die Fabrication des in einigen Gegenden Oesterreichs hergestellten *S. Micheler Ziegelkäse* giebt J. Samek [1]) interessante Angaben.

Zur *Fabrication des Appenzeller Magerkäses* [2]).

Wie S. M. Babcock [3]) mittheilt, ergaben die seit 1881 in der Molkereischule in Madison fortlaufend angestellten Versuche, dass durch das *Centrifugiren der Milch die Qualität der daraus erzeugten Käse sehr verbessert wird.*

*Katschkawalj-Käse.* A. Zega und M. Bajié [4]) beschreiben die Einzelheiten der Herstellungsweise dieser in den östlichen Donaustaaten zum Verschleiss kommenden, aus Schaf- und Ziegenmilch bereiteten Käsesorte, und theilen Analysen mit.

L. Dorkum [5]) berichtet über ein krystallisirendes, in Alkohol unlösliches *Ptomain*, welches er aus einem in vollständiger Zersetzung begriffenen Schwefelwasserstoff enthaltenden *Käse* erhalten hat. Seinem ganzen Verhalten nach zu schliessen, scheint dieser curareartig wirkende Körper — *Tyrotoxin* — nicht identisch zu sein mit dem von Vaughan aufgefundenen Tyrotoxikon.

## Butter und Kunstbutter (Margarine).

*Butter; Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus.* Aenderungen und Zusätze; von M. Mansfeld [6]).

Die Hamburger Handelskammer hat befürwortet, durch eine reichsgesetzliche Vorschrift den zulässigen *Wassergehalt der Butter* (etwa auf 16 %) festzusetzen [7]).

Bestimmungen eines kürzlich für *Belgien* erlassenen Königlichen Beschlusses (vom 11. März 1895) betr. *Verkehr mit Butter* [8]):

Die Bezeichnung „Butter“ darf lediglich der durch Buttern aus der Milch oder aus Sahne erhaltenen Fettsubstanz mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen und Salz beigelegt werden.

Der Butter ähnliche Speisefette anderer Art dürfen nur unter der Bezeichnung „Margarine“ verkauft werden. Der Margarine dürfen höchstens 5 % Butter zugesetzt werden; es ist verboten, dieselbe künstlich zu färben, und ihre gelbe Färbung darf nicht dunkler sein als die eines officiellen Musters.

Es ist den Erzeugern und Verkäufern von Butter verboten, Margarine zu besitzen, selbst nicht zum eigenen Gebrauch.

Die Verkaufsräume von Margarine, die Behälter, die Umhüllungen, die Rechnungen, die Frachtbriefe und die Margarinestücken selbst müssen die deutlich sichtbare Bezeichnung „Margarine“ tragen.

Für die *Beurtheilung des Verdorbenseins von Butter, beziehungsweise Butterschmalz* sollen nach einem Vortrage von R. Sendtner [9]) — bei Voraussetzung richtiger Probenentnahme und rascher Beförderung an die Untersuchungsstelle — folgende Normen Geltung haben:

---

1) Oesterr. Landw. Wochenschr.; Molkereiztg. 1895, 34. 2) Schweiz. landw. Zeitschr. 1895, 30. 3) Milchztg. 1895, 49. 4) Chem. Ztg. 1895, 85. 5) Zeitschr. f. Nahr. Unters., Hyg. u. s. w. 1895, 185. 6) ebenda 343. 7) Pharm. Ztg. 1895, 7. 8) Annal. de Pharm. 1895, 132. 9) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, II, 290.

1. Talgig- und Ranzigwerden steht in keinem Zusammenhange mit der Zunahme an freien Fettsäuren. Der Ausdruck „Ranziditätsgrad" ist daher durch „Säuregrad" zu ersetzen. 2. Talgig und ranzig riechende und schmeckende Butter, bezw. Butterschmalz ist auch ohne Berücksichtigung des Säuregrades als verdorben zu bezeichnen. 3. Butter, bezw. Butterschmalz mit mehr als 10 Säuregraden ist nur dann für verdorben zu erklären, wenn gleichzeitig eine Zersetzung durch Geruch und Geschmack bemerkbar ist. 4. Es ist dringend wünschenswerth, dass der Säuregrad in seiner Wirkung auf die Gesundheit eine experimentelle Bearbeitung fände.

An Stelle der Puncte 3 und 4 hat die „Freie Vereinigung bayer. Vertr. d. angew. Chemie" auf ihrer XIV. Jahresversammlung auf Vorschlag Bremer's nachfolgende Resolution angenommen:

Auf Grund des Säuregrades allein kann Butter und Butterschmalz nicht als verdorben erklärt werden, so lange nicht eine Gesundheitsschädlichkeit der freien Fettsäuren in nicht ranziger Butter nachgewiesen ist.

E. v. Raumer[1]) suchte zur *Beurtheilung des verdorbenen Butterfettes* die Bestimmung der freien flüchtigen Fettsäuren im Butterfett heranzuziehen; doch war das Ergebniss dieser Versuche ein negatives. Die Schuld an der Zunahme des Verkaufes von ranzigem Butterschmalz liegt an der Art des Handelsverkehres mit diesem Erzeugniss bezw. in der grossen Zahl von Zwischenhändlern zwischen dem Producenten und Consumenten.

B. Fischer[2]) hat bei *Untersuchung von Butter* die folgenden Erfahrungen gesammelt:

1. Die Säuregrade des filtrirten Butterfettes und der Butter selbst weisen nur geringe Unterschiede auf. 2. Schlechter Geschmack und Säuregrad stehen zu einander in keinem bestimmten Verhältniss. 3. Bezüglich der Methodik der Untersuchung des Butterfettes auf fremde Fette bietet die Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl die schärfste Vorprüfung. Proben, deren Köttstorfer'sche Zahl unter 225 liegt, sind als verdächtig anzusehen. 4. Die Erfahrungen über das Zeiss'sche Butterrefractometer gehen dahin, dass den durch dieses Instrument ermittelten Daten nicht diejenige Beweiskraft zuerkannt werden kann, welche ihm von anderer Seite nachgerühmt wird. Es schienen Butterproben nach ihrer Refraction verdächtig, bei denen aber die Bestimmung der Wollny'schen Zahl diesen Verdacht gründlich widerlegte.

Bezüglich der *talgigen Veränderung der Butter* hat B. Fischer[3]) eine Beobachtung gemacht, welche darauf hinweist, dass diese Veränderung unmittelbar oder mittelbar durch den Einfluss des Lichtes erfolgt. Von zwei der freiwilligen Säuerung überlassenen etwa gleichgrossen Mengen Milch war die eine dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, während die andere mehr im Dunkeln stand. Die belichtete Probe säuerte schneller, nahm aber binnen kurzer Zeit einen widerlichen Talggeschmack an, während die nicht belichtete Probe normalen Geschmack besass. Möglicherweise nimmt die talgige Veränderung der Butter schon während der Säuerung des Rahmes ihren Anfang; jedenfalls hat die Praxis Recht, indem sie die Bereitung der Butter in dunkle Kellerräume verlegt.

Wie vorsichtig man bei der *Beurtheilung von Butter* sein

---

1) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, II, 283. 2) Jahresber d Chem. Unters.-Amts Breslau 1893/94. 3) ebenda.

muss, beweist eine Mittheilung von J. Samelson [1]). Derselbe fand: Reichert-Meissl'sche Zahl 21,6 cc, Verseifungszahl 216,0, Jodzahl 42,5, Hehner's Zahl 89,2 und schloss aus diesen anormalen Resultaten auf eine Verfälschung der Butter durch fremde Fette, zu welchem Ergebniss auch Soxhlet auf Grund seiner Prüfung gelangte. Dem gegenüber wurde von den Beschuldigten der einwandsfreie Beweis für die Unverfälschtheit der Butter erbracht.

R. Sendtner [2]) untersuchte eine *Butter*, welche aus der Mischmilch von 133 Kühen holländischer Rasse hergestellt war und folgendes *abnormes* Analysenresultat ergab: Meissl'sche Zahl 17,6, Jodzahl 45,7, Verseifungszahl 214,0. Die vorgenommene Stallprobe ergab das gleiche Resultat. Die Kühe dieser Stallung wurden mit Abfällen einer Maisstärkefabrik gefüttert; offenbar war Maisfett in die Milch der betreffenden Thiere übergegangen. Sendtner erinnert daran, dass schon früher ähnliche abnorme Verhältnisse von Klien (Fütterung mit Palmkernfett), ferner von Harrington und Wiley (Fütterung mit Baumwollsamenkuchen) beschrieben sind, und räth dringend, in derlei zweifelhaften Fällen eine Stallprobe vorzunehmen.

Ueber den *Einfluss der Fütterung mit Sesamkuchen und Baumwollsamenkuchen auf die Butter;* von S. Stein [3]).

Die Fütterungsversuche ergaben die Thatsache, dass die im Sesamöl enthaltene Substanz, welche die Boudouin'sche Reaction verursacht, nicht aus dem Futter in die Milch oder in die Butter übergeht, selbst nicht bei einer noch so anhaltenden und ungewönlichen starken Fütterung mit Sesamkuchen. Dagegen trat bereits am 3. Tage der Fütterung mit Baumwollsamenkuchen in dem aus dem Rahm genommenen Butterfett eine merkliche Dunkelfärbung bei der Becchi'schen Probe ein und diese hielt bis zum Schlusse des Versuches an. Es ist hierdurch die schon früher vom Verf. gehegte Vermuthung bestätigt, dass die in dem Baumwollsamenfette enthaltene Substanz, welche die Becchi'sche Reaction hervorruft, in Milch und Butter übergeht.

*Australische Butter* fand F. S. Marucci [4]) von normalem Geschmack und gutem Aussehen.

Dieselbe enthält 9,36 % Wasser, 89,30 % Fett, 0,63 % Albuminoide, 0,34 % Milchzucher und 0,47 % Asche. Im Zeiss'schen Refractometer zeigt die Butter den Index 46,8 für 35°, sie zeigt ferner die Zahl 26,85 bei der Reichert-Meissl'schen Probe. Im Polarisationsmikroskop zeigt die Butter zwar nicht das Verhalten natürlicher Butter, Verfasser glaubt indessen im Hinblick auf die Ergebnisse der vorhergehenden Methoden einen Schluss auf die Unzulänglichkeit der Methode und nicht auf die Qualität der Butter ziehen zu müssen. Die australische Butter zeigt eine Acidität von 1,95, ist frei von Salicylsäure, Borsäure, Kochsalz und künstlichen Farbstoffen.

Die *Barytzahl der Butter* nach König und Hart fand K. Th. Mörner [5]) während der Monate März und April 1894 bei einer Anzahl frischer Proben aus verschiedenen Provinzen des südlichen

1) Chem. Ztg. 1895, 1626. 2) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1895, II. 339. 3) Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie XXIV. 93. 4) Staz. sperim. agric. ital. 88. 5) Zeitsch. f. anal. Chem. 1895, 175.

und mittleren Schweden zwischen 180 und 228 liegend; der zu 200,7 ermittelte Durchschnittswerth ist also niedriger als der von König und Hart ursprünglich gefundene 221.

Das *Butterprüfungsverfahren von R. Brullé* zerfällt in zwei Prüfungsmethoden und zwar: 1. Die Silbernitratprobe, durch welche Zusätze von vegetabilischen Fetten, beziehentlich diejenigen von Margarine, welche solche enthält, erkannt werden sollen. 2. Die Probe mit dem Oleogrammeter, welche die Erkennung anderer thierischer Fette, beziehentlich von solche enthaltender Margarine bezweckt. Diese beiden Prüfungsmethoden wurden von E. Sell[1]) einer genauen Nachprüfung unterzogen.

Zu 1. Reine Butter giebt nach zahlreichen Versuchen mit Silbernitrat schwache röthliche, grünliche oder gelbe Färbungen, nur selten blieb die Flüssigkeit farblos. Die Intensität dieser Färbungen ist aber im Vergleich zu den durch fremde Oele hervorgerufenen so gering, dass einem geübten Auge ein Irrthum nicht begegnen kann. Reines Margarin ergab mit Silbernitrat keine Reaction. Baumwollsamenöl färbte die Flüssigkeit schwarz, Mohnöl goldgelb, Rüböl, Sesamöl, Erdnussöl, Palmkernöl und Cocosbutter gaben braune bis schwarze Färbungen, welche untereinander kaum besondere Verschiedenheiten zeigten. Olivenöl färbt die Mischung grün, Arachisöl erst rothbraun, dann grün und durchsichtig, Sesamöl, dem Olivenöl beigemischt, soll durch eine dunkel rothbraune, Mohnöl und Rüböl durch grüngelbe Färbung zu erkennen sein. — Sein Urtheil über die Silbernitratprobe fasst Sell in folgende Sätze zusammen:

Die von Brulló nach den Vorgängen anderer zur Untersuchung der Butter auf einen Gehalt an Pflanzenölen bezw. einen Gehalt an diesen enthaltenden Margarinesorten in Vorschlag gebrachte Silbernitratprobe zeigt, wenn die Reaction positiv ausfällt, zwar einen Gehalt der untersuchten Proben an diesen an. Das Nichteintreten der Reaction ist aber kein Beweis für die Abwesenheit solcher Körper, da es Mittel giebt, die Pflanzenöle, insbesondere das Baumwollsamenöl, vor der Vorbereitung so herzurichten, dass die Reaction nicht eintritt.

Zu 2. Das von Brullé angegebene Oleogrammeter zeigt verschiedene technische Fehler, durch welche allein das Endresultat etwas beeinträchtigt wird, und liefert Zahlen, die bei mehreren, mit demselben Product angestellten Versuchen nicht unbeträchtlich auseinander gehen. Im Allgemeinen zeigen sich die aus mehreren Versuchen berechneten Durchschnittswerthe bei reiner Butter niedriger als bei Margarine. Die für reine Winterbutter gefundenen Werthe sind von den bei reiner Sommerbutter ermittelten verschieden. Während deutsche Winterbutter nur in seltenen Fällen den von Brullé als normal angegebenen Belastungswiderstand von 250 g zeigt, derselbe vielmehr meist wesentlich höher ist, überschreiten die bei der Sommerbutter gefundenen Werthe in einer keineswegs geringen Zahl von Fällen diejenige Zahl, welche für Brullé der Maassstab zur Erkennung einer statt-

1) Arb. a. d. kais. Gesundheitsamt 1895, XI. 472.

gehabten Verfälschung mit anderen Fetten ist, sogar um ein Bedeutendes. Hierdurch kann, bei völliger Reinheit der Butter, der Verdacht einer stattgehabten Verfälschung entstehen. Aus allen diesen Gründen ist das Brullé'sche Verfahren gegenüber anderen bereits bekannten Methoden der Butteruntersuchung als ein Fortschritt nicht anzuerkennen. — Ueber weitere Untersuchungsergebnisse der mit garantirt reinem Material angestellten Versuche macht Sell folgende Angaben: Im Allgemeinen war die Reichert-Meissl'sche Zahl bei der Winterbutter höher als bei der Sommerbutter; sie bewegte sich bei 72 Proben der ersteren zwischen 32,1 und 28,38; eine einzige Probe wies die niedrige Zahl 25,96 auf. Die bei der Sommerbutter erhaltenen Werthe lagen bei 85 Proben zwischen 29,3 und 24,42, vier von diesen waren niedriger als 26. — Die Hübl'sche Jodzahl für reines Butterfett liegt zwischen 28,57 und 42,88. Nahezu sämmtliche Proben Winterbutter entsprechen diesen Grenzen, in zwei Fällen wurden niedrigere Jodzahlen und zwar 26,7 und 28,1 gefunden. Von 88 Proben Sommerbutter bewegten sich 73 innerhalb der für normal gehaltenen Grenzwerthe, doch wurden auch höhere Werthe bis 45,6 gefunden. — Die Refractometerzahl im Zeiss-Wollny'schen Apparat soll bei reiner Naturbutter innerhalb der Scalentheile 49,5 bis 54 liegen. Von 75 Proben Winterbutter entsprachen 74 den gestellten Anforderungen, eine wies den allerdings nur wenig verschiedenen niedrigeren Werth 49,4 auf. Für die Sommerbutter ergaben sich, soweit sie geprüft wurde, Werthe, die zwischen 52,3 und 54,95 lagen, 11 derselben überschritten die Grenze von 54.

Ein neues *Verfahren zum Nachweise von Verfälschungen der Butter mit minderwerthigen Fetten* hat E. Polenske [1]) ausgearbeitet. Zu den Fehlerquellen der Reichert-Meissl'schen Methode gehört der Gebrauch des Alkohols bei der Verseifung des Butterfettes. Nach den vom Verfasser angestellten Versuchen liessen sich jedoch erhebliche Vortheile des Glycerinverfahrens gegenüber demjenigen des Alkohols nicht erkennen. Bei der Ausführung dieses Glycerinverfahrens ist darauf zu achten, dass zu dem Butterfette zuerst das Glycerin und dann die Natronlauge zugefügt wird, weil bei directer Berührung des Fettes mit Natronlauge häufig Zusammenballungen entstehen, die sich erst durch längeres Erhitzen lösen. — Die neue Methode des Verfassers beruht auf der Erfahrung, dass der flüssige Antheil des Butterfettes reicher an flüchtigen Fettsäuren ist als der feste. Die Trennung dieser beiden Antheile geschah mit neutral reagirendem absoluten Alkohol (125 cc auf 25 g geschmolzenes Butterfett). Das Ganze wird auf 50° erwärmt, auf 18° abgekühlt und der feste Antheil vom flüssigen getrennt, und jeder Theil für sich gesondert untersucht. Verf. fand:

1. Durch die alkoholische Trennungsmethode der Butterfette werden

---

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1895, XI. 523.

in den beiden Antheilen die Grenzen der Reichert-Meissl'schen Zahlen näher aneinander gerückt. Während die Grenzzahlen bei den Butterfetten selbst nur 8 cc auseinanderlagen, verringerte sich dieser Abstand bei den festen Antheilen auf 6 cc, bei den flüssigen Antheilen auf 5,9 cc.

2. Mit einer sehr niedrigen Reichert-Meissl'schen Zahl des Butterfettes ist eine geringe Löslichkeit desselben in Alkohol verbunden.

3. Eine geringe Löslichkeit des Butterfettes in Alkohol geht nicht immer mit einer niedrigen Reichert-Meissl'schen Zahl des flüssigen Antheils Hand in Hand.

Die bei Gemischen von 80 % Butterfett und 20 % minderwerthigem Fett (Margarine) erhaltenen Zahlen zeigen, dass in dem flüssigen Antheile des Butterfettes eine für die Beurtheilung werthvolle Untersuchungssubstanz vorliegt, mit Hülfe deren es gelingt, 20 % minderwerthige Fette in dem Butterfette bestimmt nachzuweisen, selbst wenn Butter mit hoher Reichert-Meissl'scher Zahl (32,3) damit verfälscht worden wäre. Ein weiterer Vorzug ist nach Ansicht des Verf. diesem Trennungsverfahren aus dem Grunde zuzuerkennen, weil gerade Palmkernöl und Cocosfett leicht erkannt werden. Beide Fette sind in Alkohol viel löslicher als Butterfett, wodurch die Reichert-Meissl'sche Zahl im flüssigen Antheil stark heruntergedrückt wird. — Die Nachprüfung der Essigsäureprobe nach Valenta hatte befriedigende Ergebnisse. Verf. führt die Probe wie folgt aus:

Das mit 1 g Butterfett und 5 cc Essigsäure (100 %) nicht ganz zur Hälfte gefüllte Reagensglas wird mit einem einmal durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Nachdem in die kleine Oeffnung des Stopfens ein Glasröhrchen eingesetzt worden ist, wird das Reagirglas, am Glasröhrchen festgehalten, in siedendem Wasser etwa eine Minute lang erhitzt. Alsdann wird das Röhrchen nur so lange entfernt, bis unter Daumenverschluss durch Schütteln eine klare Fettlösung erreicht ist. Bevor eine Trübung eintritt, setzt man das Reagirglas in ein Wasserbad, welches bei Butterproben auf etwa 60—70°, bei Margarineproben auf 80—100° vorher erwärmt worden ist. Die Trübung tritt sehr deutlich ein, die Trübungstemperaturen der untersuchten 50 Butterproben lagen zwischen 38—51,5°. Die geringsten Schwankungen von 17—25,5° fanden wieder in den flüssigen Antheilen der Butterfette statt.

Alkohol an Stelle der Essigsäure verwendet, hat den Vorzug, dass seine Stärke genauest ermittelt werden kann, aber den Nachtheil, dass bei Gemischen von Butter mit Margarine die Trübungstemperatur nicht so hoch steigt als beim Gebrauche der Essigsäure. — Die Refractometerzahlen für Winterbutter passen in den Rahmen der für Naturbutter vermerkten Zahlen hinein, bei Sommerbutter wurde die höchste Grenzzahl oft nahezu erreicht und dreimal überschritten. Die selbstbereiteten Gemische würden, bei alleiniger Prüfung mit dem Refractometer, nur als verdächtig angesehen werden und die Zusätze von Cocosfett und Palmkernöl zeigen wieder, dass sehr grobe Verfälschungen der Butter, nur durch das Refractometer untersucht, sich der Entdeckung entziehen können. Die Refractometerzahl des vorliegenden Cocosfettes war 43,1, die des Palmkernöles 45 bei 25°.

Beiträge zur *Untersuchung von Butterfett und seinen Surro-*

*gaten* lieferte H. Bremer [1]). Verf. zeigt, dass die Reichert'sche, Hehner'sche und Koettstorfer'sche Methode auf der gleichen Grundlage in der Zusammensetzung der Fette, dem Vorkommen von constanten Mengen Fettsäuren mit niederem Moleculargewicht im Butterfette, beruhen, und dass demnach alle drei Verfahren für Butterfett zu nahezu gleichwerthigen analytischen Ergebnissen für die Beurtheilung führen müssen. Für die Verseifung bei der Reichert-Meissl'schen Methode ist es von Vortheil, eine mit verdünntem Alkohol hergestellte Lauge anzuwenden, auch nicht zu lange zu verseifen, da sonst durch Einwirkung des Alkalis auf den Alkohol etwas flüchtige Säure entsteht. Bei der Nachprüfung der Fehlerquellen, welche bisher für die Verseifung des Butterfettes angeführt wurden, konnte die Annahme von v. Raumer, dass durch die Einwirkung von Aetzkali auf Fettbestandtheile die flüchtigen Fettsäuren vermehrt würden, nicht bestätigt werden. Durch eine geeignete Vereinigung der Reichert-Meissl'schen und Koettstorfer'schen Methode lassen sich auch die sonstigen Fehlerquellen leicht vermeiden. Die Destillationsapparate erfahren einige Aenderungen, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind. Eine Einwirkung der Schwefelsäure (1 Vol. auf 10 Vol. Wasser) auf die Fettbestandtheile konnte nicht bestätigt werden, obschon mit 2,5 %ig. Schwefelsäure etwas niedrigere Ergebnisse erhalten wurden. Verf. führt diese Abweichung auf eine bisher nicht beobachtete Fehlerquelle, die Anwendung verschiedener Wassermengen 139,4 (bei einer 2,5 %igen Schwefelsäure) statt 136,0 cc bei der Schwefelsäure (1 : 10) für die Destillation zurück. In noch erheblicherem Maasse wird dieser Fehler bei der Kreis'schen Modification des Reichert'schen Verfahrens gemacht, bei welcher statt 136 cc sogar 150 bezw. 151 cc Wasser für die Abdestillation von 110 cc für 5 g Fett vorgeschrieben sind. Verf. verwirft die Kreis'sche Methode als gänzlich unbrauchbar für die allgemeine Praxis, da ihre Ergebnisse abhängig sind:

1. Von der Temperatur des geschmolzenen Fettes beim Zusatz der Schwefelsäure und der Temperatur während der darauf folgenden Verseifung, auch von der Temperatur, welche durch die Vermischung der concentrirten Säure nach der Verseifung mit Wasser erzeugt wird; 2. von der Stärke der zur Verseifung angewandten Schwefelsäure, wobei die geringsten Aenderungen bedeutende Abweichungen erzeugen; 3. von der Grösse und Form der Verseifungsgefässe; 4. von der mehr oder weniger leichten Zersetzbarkeit der Fettbestandtheile.

Zur Beseitigung der Fehlerquellen giebt Verf. eine *Combination der Reichert-Meissl'schen Methode mit der Koettstorfer'schen* nach folgender Vorschrift:

5 g des analysenbereiten Fettes werden in einem Schott'schen Kolben von ca. 300 cc Inhalt gewogen, dann mit einer genau geaichten Pipette 10 cc der Lauge (1,25—1,35 KOH in 70 %ig. Alkohol) mit der Vorsicht hinzugemessen, dass man nach Ablauf von nahezu 100 cc erst 1—2 Minuten wartet, ehe man auf den Ablaufstrich genau einstellt. Der Kolben wird sodann mit einem 1 m langen, ziemlich weiten Kühlrohre versehen, welches

1) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1895, 424.

oben durch ein Bunsen'sches Ventil abgeschlossen ist, und auf das siedende Wasserbad gebracht. Sobald der Alkohol in das Kühlrohr destillirt und die ersten Tropfen zurücklaufen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbade kräftig, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluss so lange um, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt dann den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt so weit erkaltet ist, dass kein Alkohol mehr in das Kühlrohr destillirt, lässt man durch das Bunsenventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titrirt sofort nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleïn mit alkoholischer (70 %ig.) Normalschwefelsäure bis zur rothgelben Färbung. Dann setzt man noch 0,5 cc Phenolphtaleïn zu und titrirt mit einigen Tropfen scharf bis zur rein gelben Farbe. Die verbrauchten cc Schwefelsäure werden abgezogen von der in einem blinden Versuche für 10 cc Lauge ermittelten Säuremenge, und die Differenz unter Berücksichtigung des Titers der Schwefelsäure auf die Verseifungszahl nach Koettstorfer umgerechnet. Zu dem Kolbeninhalte werden ca. 10 Tropfen der alkoholischen Lauge hinzugegeben und der Alkohol auf dem Wasserbade zuerst unter Schütteln des Kolbens, schliesslich durch Einblasen von Luft in möglichst kurzer Zeit vollständig, bis der Geruch von Alkohol nicht mehr wahrnehmbar ist, verjagt. Die trockene Seife wird in 100 cc kohlensäurefreiem Wasser unter Erwärmen gelöst, dann auf etwa 50° abgekühlt und nach Zusatz von Bimsteinstücken 40 cc Schwefelsäure (1 auf 10) hinzugegeben. Der Kolben wird sodann sofort mit dem Kühler verbunden und 110 cc abdestillirt. Abpipettirte 100 cc des filtrirten Destillates werden mit $^1/_{10}$-Normallauge und Phenolphtaleïn titrirt, die gefundene Menge mit 1,1 multiplicirt, und davon die in einem blinden Versuche gefundene Menge abgezogen. Für den blinden Versuch werden 10 cc der Lauge mit so viel der Schwefelsäure (1 : 3) versetzt, dass ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Fettverseifung durchschnittlich ungebunden bleibt; sonst wird wie beim Hauptversuch verfahren.

Versuche mit Fetten von verschiedenen Rindern und von verschiedenen Körpertheilen derselben entnommen ergaben Reichert-Meissl'sche Zahlen von 0,10—0,35, für Oleomargarin zwischen 0,25 und 0,55. Verf. ist der Ansicht, dass sich bei Anwendung dieses Verfahres verhältnissmässig kleine Mengen Milchfett in der Kunstbutter nachweisen lassen, demnach auch einer gesetzlichen Bestimmung, dass nur mehr Magermilch zur Kunstbutterfabrication verwendet werden dürfe, in analytischer Beziehung keine Schwierigkeiten entgegenstehen würden.

Die bei *Bestimmung der Koettstorfer'schen Verseifungszahl* bei einem und demselben Fett vorkommenden differirenden Befunde sind nach R. Hefelmann und P. Mann[1]) in der verschiedenen Beschaffenheit des Glases der Bechergläser oder Kolben, in denen die Verseifung nach Koettstorfer ausgeführt worden ist, begründet. Zur Vermeidung ungleichmässiger Resultate empfehlen die Verfasser daher, stets die Jenenser Kolben zu benutzen; diese sind 14 cm hoch und fassen 150 cc. Der Hals ist 8 cm lang und 3 cm lichtweit. Die Oeffnung wird mit einem Korkstopfen verschlossen, dessen Durchbohrung ein 75 cm langes, 13 mm lichtweites Kühlrohr von böhmischem Kaliglase trägt. Erhitzt wird auf dem Wasserbade 15—60 Minuten lang zum

1) Pharm. Centralhalle 1895, 231.

schwachen Sieden. Die Abmessung der alkoholischen Kalilauge nehmen Verff. in Schellbach'schen Büretten vor, deren Theilung und optische Meniscuscontraction noch eine Schätzung von $^1/_{100}$ cc gestattet. Die Urtiterstellung der $^1/_2$-Norm.-Salzsäure geschieht nach H. und A. Bornträger's Vorschlag mit selbstgereinigtem Kaliumbitartrat. Mit diesem wird der Titer einer wässerigen $^1/_2$-Norm.-Kalilauge gestellt und mit dieser die $^1/_2$-Norm.-Salzsäure verglichen. Zur Controlle dient ein Titervergleich der wässerigen $^1/_2$-Norm.-Kalilauge mit gewichtsanalytisch geprüfter $^1/_2$-Norm.-Schwefelsäure. Als Indicator wird stets dieselbe Zahl von Tropfen 1 %iger Phenolphtaleïnlösung verwendet.

Da Seiler und Heuss (s. Jahresber. 1894) die aus einem Destillate von 400—500 cc erhaltenen Titrationsergebnisse der Bestimmung einer Minimal- und Maximalgrenze — 30,20 bezw. 38,0 — für eine *„neue" Reichert-Meissl'sche Zahl* zu Grunde legen, so sollte man daraus schliessen, dass in der vorgenannten Menge sämmtliche flüchtigen Säuren vereinigt wären. Das ist jedoch, wie F. Goldmann [1]) mittheilt, nicht der Fall. Erfolgt die Destillation mittelst Wasserdämpfen, so sind in den ersten 500 cc des Destillates sämmtliche flüchtigen Säuren nicht enthalten; es werden vielmehr Mengen von 1000 bis 1300 cc erforderlich, bis Neutralreaction des Destillates eintritt. Es wurden mittelst Wasserdämpfen 600 cc in einer Fraction destillirt, während der übrige Theil des Destillates separat aufgefangen und titrirt wurde. Die Fractionen nach den ersten 600 cc Destillat benöthigten noch immer gewisse Mengen von Alkali, welche zwischen 0,8 und 1,3 cc schwankten. Daher findet Goldmann auch von Seiler und Heuss abweichende Endresultate, die im Mittel die Zahl 38,1 ergeben. Das bezieht sich auf reines Butterfett. Bei einem Gemisch sind jedoch nur dann mit der Modification von Seiler und Heuss gute Resultate zu erwarten, wenn es sich um eine Verfälschung der Margarine mittelst Butterfett handelt. Sofern aber der Nachweis eines kleinen Zusatzes von Margarine zu einer grossen Menge Butter erforderlich wird — und darum handelt es sich wohl ausschliesslich in der Praxis —, lässt das Verfahren im Stich: denn mit dem Gehalte an Butterfett nimmt auch die Gesammtmenge des Destillates zu. So waren bei einem Gemisch mit 75 % Butterfett 1900 cc Destillat bis zur Erzielung der Neutralreaction erforderlich. Die Modification der Wasserdampfdestillation zeigt somit, ganz abgesehen von dem Zeitverbrauch, keine Vortheile vor dem alten, von Wollny verbesserten Reichert-Meissl'schen Verfahren.

*Duclaux' Methode zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, die daraus abgeleiteten Gesetze, welche die Verflüchtigung beherrschen, und ihre Anwendung auf die Analyse, insbesondere auf die der Butter;* von H. Droop Richmond [2]). Duclaux hat die

1) Pharm. Ztg. 1895, 138.
2) Analyst 20, 193—98; Chem. Centralbl. 1895, II. 847.

Lösung von Fettsäuren fractionirt destillirt und auf die Unterschiede der Geschwindigkeit, mit welcher die einzelnen Fettsäuren aus wässeriger Lösung überdestillirten, ein Verfahren zu ihrer Bestimmung begründet. Die Methode hat keine allgemeine Anwendung finden können, weil die Ergebnisse von kleinen Abweichungen in der Form der Apparate abhängig sind; auch sind die mathematischen Folgerungen, welche Duclaux aus seinen Versuchen gezogen hat, irrig. Verfasser hat aus den Versuchen von Duclaux und aus Bestimmungen der Geschwindigkeit, mit welcher Buttersäure aus wässeriger Lösung destillirt, die von Wollny und von dem Verfasser herrühren, eine neue Formel berechnet, welche das Verhältniss zwischen dem destillirten Volum der Flüssigkeit und der destillirten Säuremenge ausdrückt. Der Verfasser untersuchte das Verhalten der aus der Butter abgeschiedenen flüchtigen Fettsäuren bei der Destillation in Gegenwart von nicht flüchtigen Fettsäuren, ein Fall, der bei der Butteranalyse practisch eintritt. Buttersäure wird durch die Gegenwart von nicht flüchtigen Fettsäuren in dem der Destillation unterworfenen Flüssigkeitsgemisch nicht merklich zurückgehalten, wohl aber Capronsäure. Es lässt sich aus dem Verhältnisse der aus Butter erhaltenen Fettsäuren im Destillat zu den destillirten Flüssigkeitsmengen bei Gegenwart und bei Abwesenheit der nicht flüchtigen Säuren das Verhältniss von Butter- zu Capronsäure berechnen. Der Verfasser fand, dass auf 1,36 Molekül Buttersäure 1 Molekül Capronsäure kommt. Duclaux hat aus denselben Zahlen das Verhältniss 2 : 1 berechnet und Violette hat das Verhältniss 1,65 : 1 gefunden. Das Problem, die Flüchtigkeit der Fettsäuren in Gegenwart eines nicht flüchtigen Körpers und von Wasser zu bestimmen, kann nur dann gelöst werden, wenn man zuerst die flüchtigen Fettsäuren vollständig abdestillirt und sie dann bei Abwesenheit der nicht flüchtigen Säuren nochmals der Destillation mit Wasser unterwirft.

Zur *Beurtheilung der Butter* empfiehlt A. Zega[1]) die *Bestimmung der in schwefelsäurehaltigem Wasser löslichen Fettsäuren der Butter*.

In ein kalibrirtes Kölbchen von 200 cc wägt man 2 g geschmolzenes, filtrirtes Butterfett ein, fügt dazu 2 cc Kalilauge (von der 2 cc zur Verseifung von 8 g Butterfett genügen), setzt noch 10 cc Alkohol hinzu und verseift auf dem Wasserbade, bis der Seifenleim stark zu schäumen beginnt. Nun wird das Kölbchen in das kochende Wasser gestellt und unter zeitweiligem Drehen 20 Minuten darin gelassen. Man setzt jetzt etwa 50—70 cc warmes destill. Wasser hinzu, löst die gebildete Seife auf dem Wasserbade, kühlt unter der Wasserleitung ab und füllt mit kaltem destill. Wasser bis zur Marke. Nun werden 2 cc Schwefelsäure hinzugesetzt, die so eingestellt sein muss, dass 0,8 cc derselben 1 cc obiger Kalilauge neutralisiren, dann 10 Secunden tüchtig durchgeschüttelt und durch ein Faltenfilter filtrirt. In 50 cc des Filtrats wird, das eine Mal mit Methylorange, das andere Mal mit Phenolphtaleïn als Indicator, mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali filtrirt. Das erste Mal hat man, da Methylorange gegen Fettsäuren unempfindlich ist, die

1) Chem. Ztg. 1895, 504.

Menge freier Schwefelsäure; die zweite Titration zeigt die Schwefelsäure und die in schwefelsäurehaltigem Wasser gelösten Fettsäuren. Die Differenz beider Titrationen giebt also ein Maass zur Bestimmung der Neutralisation der in der betr. Buttermenge vorhandenen, in schwefelsäurehaltigem Wasser löslichen Fettsäuren nöthigen Menge $^1/_{10}$ Normal-Alkali. Aus den Versuchen des Verfassers ergab sich, dass — auf 1 g Butterfett berechnet — nie weniger als 5,5 cc $^1/_{10}$ Normal-Alkali erforderlich waren. Dahingegen war der Verbrauch bei Mischungen mit Schmalz oder Talg bedeutend geringer, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

| | | |
|---|---|---|
| Reine Butter . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1 g | = 5,85 cc |
| „ „ 55,44 %, Talg 11,32 %, Schmalz 33,28 % | 1 g | = 1,75 „ |
| „ „ 77,60 %, Schmalz 22,40 % . . . . . | 1 g | = 4,90 „ |
| „ „ 85,23 %, Talg 14,77 % . . . . . . . . | 1 g | = 5,10 „ |
| „ „ 93,72 %, Schmalz 6,28 % . . . . . . . | 1 g | = 5,25 „ |

Gelegentlich der Prüfung der *Apparate zur viscosimetrischen Butteruntersuchung* fand C. Killing[1]), dass zwei Apparate für Wasser von 20° dieselbe Auslaufzeit geben können, ohne solches auch für ein und dasselbe Fett zu thun. Es kann also die Auslaufzeit von Wasser nicht als Maass für Fette dienen, dadurch fällt die „Viscositätszahl" fort. Killing prüft jeden Apparat vor seiner Versendung auf seine mittlere Auslaufzeit für Naturbutter und Margarine, so, dass der Analytiker jeder weiteren Vorbereitung des Apparates überhoben ist.

M. Mansfeld[2]) schlägt vor, an dem *Killing'schen Apparate zur viscosimetrischen Butteruntersuchung* an Stelle des Glashahnes einen Schraubenquetschhahn treten zu lassen, sowie auch durch Anbringung eines Heberrohres das Füllen und Entleeren des Apparates zweckmässiger zu bewerkstelligen. Die Methode selbst kann, was die Schnelligkeit der Ausführung anbelangt, nicht mit dem Butterrefractometer concurriren, sie beansprucht ungefähr die gleiche Zeit wie die Bestimmung des specifischen Gewichts bei 100°. Was die Genauigkeit der Bestimmung anlangt, hält es Verfasser nicht für angebracht, zum Zwecke der Vorprüfung die viscosimetrische Methode der refractometrischen vorzuziehen.

Du Roi[3]) erklärt die *Killing'sche viscosimetrische Methode* ebenfalls für eine Vorprüfungsmethode; zu diesem Zwecke sei sie vorzüglich brauchbar. Die Methode erfordere einfache Apparate, brauche keine Chemikalien und sei demnach auch von intelligenteren Laien ausführbar.

J. Delaite[4]) gelangt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlusse, dass das *Butterrefractometer von Abbé-Zeiss* allein keinen genügenden Aufschluss über die Reinheit einer Butter geben kann, dass es aber im Verein mit anderen Methoden wohl geeignet ist, Anhaltspuncte zu liefern, ob Naturbutter oder andere Producte vorliegen. Nach seiner Ueberzeugung ist eine Butter, deren Brechungsindex bei 40° eine höhere Zahl als 44 liefert, deren specifisches Gewicht bei 100° niedriger ist als 0,866, und

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 102. 2) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. Waarenk. 1895, 135. 3) Milch-Ztg. 1895, 185. 4) Chem. Ztg. 1895, 57.

deren Reichert-Meissl'sche Zahl unterhalb 26 liegt, stets verdächtig; aber erst die vollständige Analyse kann Aufschluss geben, ob eine verfälschte oder normale Butter vorliegt.

Ueber den *Gebrauch des Butterrefractometers und über ein Specialthermometer für die Zwecke der refractometrischen Butter- und Schweinefettuntersuchung* liegt eine Mittheilung aus der optischen Werkstätte von Carl Zeiss[1]) in Jena vor. Es wird das von Wollny angegebene Thermometer beschrieben, welches statt der bisherigen Temperaturscala zwei Theilungen, und zwar eine B. für Butter, die andere S. für Schweinefett, enthält. Die Länge der nach Einheiten der Ocularscala bezifferten Theilungen entspricht ungefähr dem Temperaturintervall von 30—40°. Da bei den refractometrischen Untersuchungen von Butter und Schweinefett der im Fernrohr abgelesene Scalentheil weniger in Betracht kommt, als vielmehr die Differenz (nach Grösse und Vorzeichen), welche man erhält, wenn man die der Versuchstemperatur zugehörige höchst zulässige Zahl von der im Fernrohr abgelesenen Zahl abzählt, so empfiehlt es sich, diese nebst dem Vorzeichen anzugeben.

Das *Refractometer* ist nach L. Woltering[2]) ein sehr werthvolles Hülfsmittel zur Erkennung von *Butterverfälschungen*, namentlich für die Markt-Controle. Während reine Naturbutter nach Wollny einen Brechungscoefficienten von 1,4590—1,4620 (49,0 bis 54 Skalentheile des Refractometers) besitzt, hat Kunstbutter einen höheren Coefficienten. Bemerkenswerth ist es, dass auch der Verfasser mehrere Butterproben, und zwar handelte es sich vorzugsweise um Süssrahmbutter, mit sehr hohen Werthen fand. Unter 25 mitgetheilten Ergebnissen von Untersuchungen reiner Butterproben liegen 8 über 52, 3 über 54, berechnet auf eine Temperatur von 25° C.; eine hohe Refractometerzahl macht also eine Butter nicht immer der Verfälschung verdächtig. Dagegen scheint der Befund eines unter 52, oder nach Halenke unter 51 liegenden Werthes mit Sicherheit die Reinheit anzuzeigen. Zu erwähnen ist aus den Mittheilungen des Verfassers auch, dass Butter von Kühen, die mit Leinsamenmehl bezw. mit Baumwollsamenmehl gefüttert waren, weder eine höhere Jodzahl noch eine höhere Refractionszahl hatte, obschon die entsprechenden Oele nach dieser Richtung höhere Werthe als reine Butter zeigen. Die Heizung des Refractometers bewirkt der Verfasser dadurch, dass er ein dünnes, spiralförmig gewundenes Bleirohr in ein Wasserbad, dessen Temperatur constant in der vorgeschriebenen Höhe von 40—50° erhalten wird, einlegt, und dieses Rohr einerseits mit der Wasserleitung, andererseits mit dem Refractometer verbindet. Für Kunstbutteruntersuchungen empfiehlt es sich mit monochromatischem Lichte zu arbeiten, da sonst die Grenze zwischen dem hellen und dunklen Theile des Gesichtsfeldes nicht scharf ist.

1) Pharm. Centralh. 1895, 433. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1895, April; Apoth. Ztg. 1895, 307.

Nach Untersuchungen von H. Beckurts und H. Heiler [1]) ist das *Zeiss'sche Refractometer zur Untersuchung von Butter, Schmalz, Olivenöl* sehr gut zu benutzen, wenn man den Einfluss der Temperatur genau berücksichtigt. Für reine Butter wurde eine Ablenkung bis zu 53 Scalentheilen bei 23° beobachtet und betrug die Differenz der Refraction für 1° Erhöhung 0,54—0,58 Scalentheile. Einzelne zweifellos reine Butterproben zeigten eine blaue Grenzlinie (anstatt farblos). Die Refraction für Olivenöl war 62 bei 25°, alle bei der Verfälschung in Betracht kommenden Oele zeigten eine höhere Refraction. Mit steigender Refraction stieg auch das Jodadditionsvermögen. Letzteres war auch der Fall bei Cocosöl, Palmkernöl, Butter, Talg, Schweinefett und Margarine.

Die Prüfung einer grossen Anzahl Oele (auch Butter, Margarine, Schweinefett, Talg u. s. w.) mittels *Oleofractometer* hat Th. H. Pearman [2]) ausgeführt und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Verf. spricht sein Bedauern aus, dass das Oleofractometer von Jean und Amagat nicht bessere Ergebnisse für die *Unterscheidung von Butter und Margarine* liefert.

Einen Beitrag zur *physikulischen Butteruntersuchung* lieferte Neumann Wender [3]). Durch zahlreiche Untersuchungen wurde festgestellt, dass zwischen der Zähigkeit und der chemischen Zusammensetzung eine Beziehung besteht in ähnlicher Art wie zwischen dem Siedepunct und der Zusammensetzung, und dass somit die Viscosität flüssiger Substanzen gleich der Siedepuncts-Bestimmung ein Kennzeichen für die Reinheit dieser Substanz geben. Eine grössere Zahl flüssiger Substanzen wird demgemäss durch ein bestimmtes specifisches Gewicht, einen bestimmten Siedepunct und durch eine bestimmte „Fluiditätsgrösse" zu charakterisiren sein. Verfasser verwendet zu seinen Untersuchungen einen von ihm erdachten Apparat: Fluidometer (angefertigt von Kähler und Martini, Berlin), der gegenüber den bisher in der Praxis gebrauchten Viscosimetern wesentliche Vortheile aufweisen soll. Vor allem ist der bei pipettenartigen Apparaten auftretende Nachtheil, dass die zu untersuchende Flüssigkeit in ein zweites Gefäss ausfliessen und bei Wiederholung des Versuches wieder in den Apparat eingefüllt werden muss, vermieden. Zu den Bestimmungen verwendet Verfasser nicht das reine Fett, sondern Lösungen von geschmolzenem Fett in Chloroform; die Fluiditätszahlen wurden erhalten, indem die Durchflusszeit des Chloroforms = 100 gesetzt, und die der betreffenden Lösung darauf bezogen wurde. Aus seinen Versuchen zieht Verfasser nachstehende Folgerungen.

1. Die Zähflüssigkeit des Butterfettes sowohl im reinen geschmolzenen Zustande, als auch in Chloroformlösung ist stets bedeutend kleiner als bei der Margarine oder Margarinelösungen von gleichem Gehalt.

---

1) Arch. d. Pharm. 1895, 423. 2) Analyst XX, 134.
3) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. Waarenk. 1895, 165.

2. Während die Zähflüssigkeit verschiedener Buttersorten in Chloroform nur verhältnissmässig geringe Unterschiede aufweist, ist die Differenz bei Margarine verschiedener Herkunft ziemlich gross.

3. Das viscosimetrische Verfahren kann zur Unterscheidung des Butterfettes von Margarine ebenso gute Dienste leisten, wie die anderen physikalischen Untersuchungsmethoden; auch lässt sich ein Zusatz von Margarine zur Butter annähernd bestimmen.

4. Wegen seiner bequemen Handhabung, seiner Billigkeit und derjenigen Menge des zur Untersuchung erforderlichen Fettes, kann das Fluidometer vortheilhaft auch bei der marktpolizeilichen Controlle der Butter Verwendung finden.

Von Neumann Wender[1]) wurde Verbesserungen an von ihm *früher Fluidometer genannten Viscosimeter* vorgenommen.

Wie P. Levin[2]) mittheilt, bewährt sich das von Schönvogel angegebene Verfahren zur *Untersuchung der Pflanzenöle und der Butter* nicht. Nach Schönvogel sollte sich eine Beimischung fremder Fette zu Butter leicht in der Weise erkennen lassen, dass man 6 cc einer gesättigten Boraxlösung und 5 Tropfen der zu untersuchenden Butter bei Zimmertemperatur schüttelt oder bis zum Schmelzpuncte erwärmt. Butter, Rindertalg, Schaftalg und Provenceröl sollen keine Emulsion geben, alle anderen Thier- und Pflanzenfette sollen eine Emulsion liefern. Es ergab sich jedoch, dass auch Naturbutter, Provenceröl etc. eine Emulsion geben, wenn der Säuregehalt nicht sehr gering ist. Eine Butter z. B., die bei einem Säuregrade von 1—6 keine Emulsion gab, lieferte eine solche, nachdem sie einige Zeit aufbewahrt war und dadurch ihren Säuregrad auf 2—19 gesteigert hatte. Entsprechend verhielten sich auch die Pflanzenfette. Die Emulsion wird also bedingt durch einen gewissen Säuregehalt und ist von der Natur der Fette unabhängig und zwar gab Oelsäure die stärkste, Stearinsäure nahezu gar keine Emulsion. — Die von Schönvogel angegebene neue Methode zur Butteruntersuchung, welche in der Titration des Glycerins mit Kaliumpermanganat bestehen soll, verwirft der Verfasser auf Grund eigener Versuche.

Zum *Nachweis von Margarine in der Butter* hat J. Rolffs[3]) deren Verhalten zu Alkalicarbonat geeignet gefunden. Werden 5 g Butter bezw. Margarine mit 2 g Kaliumcarbonat und 20 cc Wasser verarbeitet, so beobachtet man Folgendes:

1. Butter gab eine schöne, weisse, haltbare Emulsion, welche mit gleichviel Aether in zwei Schichten mit einer scharfen Zone sich trennte. Die ätherische Butterschicht war sofort absolut klar.

2. Butter mit gleichviel Margarine gab dieselbe Emulsion, aber nach Zusatz von Aether zeigte sich keine Zone, sondern der untere Theil der ätherischen Schicht, die erst nach längerem Stehen blank erschien, enthielt eine flockenartige Absonderung.

3. $^1/_4$ Butter mit $^3/_4$ Margarine vermengt gab erst nach längerem Agitiren eine Emulsion, die aber schon nach Zusatz von 10 g Wasser sich nicht mehr halten konnte, während 1 und 2 noch bei 20 g Wasser sich beständig

1) Chem. Ztg. 1895, 856. 2) ebenda 1832; Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 901. 3) Pharm. Ztg 1895, 472.

zeigte. Nach Zusatz von Aether vermehrten sich die Flocken bis fast zur Oberfläche.

4. Reine Margarine gab weder Emulsion noch eine klare ätherische Flüssigkeit. —

Handelt es sich also zunächst darum, Naturbutter von Margarine zu unterscheiden, so erkennt man erstere an der raschen Herstellung genannter Emulsion, während Margarine vollständig intact verbleibt. Handelt es sich um gefälschte Butter, so unterscheidet diese sich von der reinen dadurch, dass letztere, wenn die Emulsion mit Aether versetzt wird, eine klare Schicht und eine scharfe Zone anzeigt, während gefälschte sich dadurch kenntlich macht, dass sich in der ätherischen Schicht mehr oder weniger Flocken zeigen.

Diese Methode giebt nach Untersuchungen von Fr. v. Görne[1]) keine brauchbaren Resultate; eine Flockenbildung in der Aetherschicht, welche beim Ausschütteln von mit Margarine verfälschten Butterproben auftreten soll, konnte nicht bemerkt werden. Zu demselben Ergebnisse ist O. Keil[1]) gelangt. v. Görne empfiehlt die Reichert-Meissl'sche Methode und weist nach, dass man mittels derselben besonders Gemische von reiner Butter und Margarine leicht und ziemlich genau bestimmen kann.

Zur *Untersuchung von Butter auf Margarine und zur genauen Feststellung des Mischungsverhältnisses dieser beiden Fettarten* hat E. Jahr[2]) ein einfaches Verfahren ausgearbeitet. Er hat die Emulgirbarkeit des reinen Milch-(Butter-)Fettes im Gegensatz zu den übrigen nicht emulgirbaren, thierischen und pflanzlichen Fetten zum Ausgangspunct seiner Methode gemacht. Der einfach zu handhabende, bei Paul Altmann in Berlin erhältliche Apparat besteht aus einem Wasserbad, einem Thermometer, einem Reagensglas und einem Löffel; mit Hülfe dieses Apparats soll es dem ungeübten Laien mit geringem Zeitaufwande gelingen, 25 % Margarine nachzuweisen, geübtere Laien errathen in derselben Zeit schon einen Zusatz von 10 % Margarine. (In Benedickt „Analyse der Fette", 2. Aufl. 1892, wird das von Mayr auf dem Emulsionsvermögen beruhende, dem oben beschriebenen höchst ähnliche Prüfungsverfahren als nicht ganz zuverlässig erklärt und von Sestini als unbrauchbar verworfen. Vierteljahrschr. Fortschr. Nahr. u. Genussm.)

Zur *schnellen Butteruntersuchung* hat Bischoff im Auftrage des Polizeipräsidiums von Berlin einen Apparat construirt, welcher die Anstellung von sechs *Schmelzproben zur Erkennung von Margarine und Mischbutter* in 15 Minuten auch dem Laien gestattet und bei Paul Altmann in Berlin für den Preis von 3—5 Mark käuflich ist.

Das Reichsgesetz vom 12. Juli 1887 setzt für den *Milchfettgehalt der Margarine* keine bestimmte Grenze fest. Man nimmt für gewöhnlich an, dass derselbe 4 % nicht überschreitet, da in der

1) Pharm. Ztg. 1895, No. 66. 2) Milchztg. 1895, 766.

Praxis Milch mit einem höheren Fettgehalt als 4 % selten anzutreffen sein wird. Verwendet man statt Milch, Rahm und zwar Centrifugenrahm, dann kann eine Margarine auch mehr, bis zu 6 % Milchfett enthalten, ohne dass eine Ueberschreitung der nach dem Gesetze zulässigen Grenze angenommen werden darf. Eine Margarine, die wirklich 6 % Milchfett enthält und nach dem Mège-Mouriès'schen Verfahren hergestellt wurde, wird eine Reichert-Meissl'sche Zahl von 2,3—2,4 besitzen. Wird eine höhere Reichert-Meissl'sche Zahl erhalten, so ist damit noch keineswegs schon erwiesen, dass hier ein höherer Gehalt an Butterfett vorliegt. Es gelingt durch Mischen verschiedener thierischer Fette mit Pflanzenfetten, insbesondere mit Cocosnussfett, ein Gemenge zu erhalten, welches höhere Meissl'sche Zahlen giebt und keine Spur von Milchfett enthält. Solche Fettgemische, die eigentlich auf die Bezeichnung „Margarine" gar keinen Anspruch machen können, werden seit Inkrafttreten des Margarinegesetzes in den Handel gebracht. R. Sendtner[1]) zeigt, wie wichtig es ist, neben der Reichert-Meissl'schen Methode auch die Verseifungszahl nach Koettstorfer, die Jodzahl und das qualitative Verhalten nach Baudouin, Becchi und Welmanns festzustellen.

In einer *hygienischen Studie über Margarine* gelangt A. Jolles[2]) u. a. zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Bei der Margarinefabrication muss auf eine von den Rohmaterialien herrührende Infection Rücksicht genommen werden; also eine geordnete Fleischschau. — 2. Vom Momente der Lostrennung der Fetttheile bis zur Zerstörung der Zellgewebe durch Zerreissen in der Fabrik ist die peinlichste Reinlichkeit zu beobachten und darf die Lagerung der Rohmaterialien nicht in Haufen, sondern derart erfolgen, dass eine Zersetzung vermieden wird. — 3. Das bei der Fabrication zur Verwendung gelangende Wasser muss unbedingt frei von Ammoniak und salpetriger Säure sein und auch sonst den hygienischen Anforderungen entsprechen. — 4. Behufs Einführung einer einheitlichen Nomenclatur empfiehlt es sich, mit dem Namen „Margarine" nur dasjenige Rohproduct zu bezeichnen, welches nach erfolgter Verbutterung direct die Kunstbutter liefert; dagegen soll die mit Oel versetzte Margarine, welches im Handel als ein Surrogat des Rindsschmalzes auftritt, die Bezeichnung „Margarineschmalz" und die verbutterte Margarine die Bezeichnung „Margarinebutter" führen. — 5. In Bezug auf den Nährwerth besitzt die reine Margarine den gleichen Verdaulichkeitscoëfficienten und gleichen Nährwerth wie die reine Naturbutter. Die Mitverarbeitung von den festen Rückständen (Presstalg) vermindert den Nährwerth der Margarine um ein Beträchtliches. — 6. Reine „Margarine" und reines „Margarineschmalz" zeichnen sich durch grosse Haltbarkeit und relativ sehr geringen Bakteriengehalt aus. — 7. Reine Margarinebutter soll nur aus reiner Margarine, 10—15 % feinstem Speiseöl und vollkommen reiner Kuhmilch bestehen; reines Margarineschmalz soll ausser reiner Margarine und 10—15 % feinstem Speiseöl keinerlei Fette enthalten und nur mit Farben gefärbt sein, wie solche bei den Naturproducten in Anwendung gebracht werden. — 8. Der überhandnehmenden Verfälschung der Margarineproducte durch Verarbeitung von Presstalg, Cottonstearin und anderen billigen Rohmaterialien kann nur durch geeignete Verordnungen entgegengetreten werden. — 9. Das

1) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1895. 116.
2) Centralbl. für allgem. Gesundheitspflege XIV, 15.

Oleorefractometer von Zeiss hält Verfasser zur behördlichen Ueberwachung des Butterhandels für sehr geeignet.

*Bakteriologische Studien über Margarine und Margarineproducte;* von Max Jolles und Ferdinand Winkler[1]). (So lehrreich die Untersuchungsergebnisse der Verfasser auch sind, so erscheint es doch mehr als bedenklich, eine Normirung der höchstzulässigen Keimzahl in der Naturbutter anzustreben oder gar der Kunstbutter wegen ihres geringen Keimgehaltes einen Vorzug vor der Naturbutter zuzusprechen.)

G. Bruylants[2]) hat den auch in Deutschland früher schon aufgetauchten Vorschlag gemacht, die *Margarine nur mit einer geringen Menge Phenolphthaleïn (einige Milligramm auf das Kilogramm) versetzt, in den Verkehr zu bringen.* Das Phenolphthaleïn ist ganz unschädlich, verändert das äussere Aussehen der Margarine nicht, und lässt sich so innig mit derselben mischen, dass es durch Auswaschen nicht gänzlich wieder entfernt werden kann. Zur *Erkennung der Margarine* genügt es, ein kleines Stückchen mit einem Tropfen Natronlauge in einem Mörser zu verreiben, um eine schön rothviolette Färbung zu erhalten. Die Reaction ist so empfindlich, dass sie noch bei einem Gemenge von 95 % Butter mit 5 % einer derartig gekennzeichneten Margarine eintritt.

*Enzyme in fetten Oelen* fand B. A. van Ketel[3]). Die fetten Oele enthalten durchweg stickstoffhaltige Substanzen in geringen Mengen (0,01 %). Verfasser fand, dass Oele aus süssen Mandelkernen, Aprikosenkernen und Samen verwandter Pflanzen Emulsin in geringer Menge aufgelöst enthalten. Obwohl die Menge der in fetten Oelen aufgelösten Eiweissstoffe, worunter Enzyme, äusserst klein genannt werden darf, glaubt Verfasser, dass die analytische Chemie nach kurzer Zeit im Stande sein dürfte, auch andere in fetten Oelen möglicherweise anwesende Enzyme mit einfachen Mitteln aufzufinden, wodurch mit grösserer Sicherheit als bis jetzt in *verdächtigen Buttergemischen die Anwesenheit der bei der Kunstbutterbereitung gebräuchlichen fetten Oele nachgewiesen werden könne.*

## Fette und Oele.

*Speisefette* (Margarine, Schweinefett, Rindertalg und Pflanzenbutter) und *Speiseöle; Entwürfe für den Codex alimentarius Austriacus.* Definition, Handelsbezeichnungen, Charakteristik, Prüfung auf Reinheit (Olivenöl, Sesamöl, Arachis- oder Erdnussöl, Cotton- oder Baumwollsamenöl, Rüböle)[4]).

Bezüglich der *Untersuchung und Beurtheilung der Speisefette und -Oele* hat auch der Verein schweizerischer analytischer Chemiker Vorschriften und Normen aufgestellt, auf die hiermit aufmerksam gemacht werden soll. Bei der *Beurtheilung von Schweinefett und Olivenöl* stets auszuführende Bestimmungen:

1) Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten 1895, XX, 1, 60; Apoth. Ztg. 1895, 508. 2) Annal. de Pharm. 1895, 129.
3) Nederl. Tijdschr. Pharm. 7; Chem. Centralbl. 1895, II, 549.
4) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 261, 277, 341.

Prüfung auf Wasser und andere Nichtfette, qualitative Prüfungen auf fremde Fette (Baudouin, Bechi, Welmanns, Allen), specifisches Gewicht, Refractionszahl. In besonderen Fällen vorzunehmende Bestimmungen: Jodzahl, Verseifungszahl, Temperaturerhöhung nach Maumené, Schmelz- und Erstarrungspunct.

Anhaltspuncte zur Beurtheilung:

| | Schweinefett | Olivenöl |
|---|---|---|
| Spec. Gewicht | 60,0—62,0 | 61,8—63 |
| Refractionszahl nach Zeiss | 49 —53 | 53 —55 |
| Jodzahl | 55 —63 | 78 —84 |
| Temperaturerhöhung nach Maumené | 24 —28° | 39 —42° |

Der Ranziditätsgrad von Schweinefett beträgt selten mehr als 5; bei der Beurtheilung der Ranzidität sind aber in erster Linie Geschmack und Geruch zu berücksichtigen [1]).

Zur *Untersuchung der Oele* lieferten G. de Negri und G. Fabris einen werthvollen, auf reichhaltiges Material gestützten Beitrag. Auf die von D. Holde [2]) in deutscher Sprache wiedergegebene Arbeit ausführlich einzugehen, gestattet der Raum nicht. Untersucht wurden: Olivenöl, Erdnussöl, Rüböl, Schwarzsenfsaatöl, Weisssenfsaatöl, Kressenöl, Rettigöl, Leindotteröl, Nachtviolenöl, Mandelöl, Aprikosenöl, Pfirsichöl, Pflaumenbaumöl, Kirschbaumöl, Haselnussöl, Buchenöl, Tormentillen-Blutkrautöl, Sesamöl, Baumwollensamenöl, Cottonölmargarin, Paranussöl, Sonnenblumenöl, Madiaöl, Mohnöl, Pistazienbaumöl, Maisöl, Traubenkernöl, Wallnussöl, Curcasöl, Soyaöl, Kaffeebaumöl, Cacaobutter, Cocosbutter.

Die *Maumené'sche Oelprobe* und deren Ausführungsart besprach H. Droop Richmond [3]).

Ueber den *Einfluss der Temperatur auf die Elaïdinreaction;* von A. P. Lidow [4]).

Zur *Analyse der Fette und Harze* schlägt Parker C. Mc. Ilhiney [5]) eine neue Methode vor, die es ermöglicht, gleichzeitig die Menge des durch Addition und Substitution absorbirten Broms zu bestimmen. Jedes Molekül Brom giebt bei der Substitution eines Wasserstoffatoms ein Molekül Bromwasserstoff, der aber durch Bildung von Additionsproducten gebunden wird.

Zur Verwendung gelangen folgende Lösungen: $^1/_3$-Normal-Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung und $^1/_{10}$-Normal-Aetzkalilauge. Man löst 0,25 bis 1 g der Substanz in einem gut schliessenden Glasstöpselkolben von 500 cc Inhalt in 10 cc Tetrachlorkohlenstoff, fügt Bromlösung im Ueberschuss zu, verschliesst gut und stellt an einen dunklen Ort; die Mischung muss völlig frei von Wasser und Alkohol sein. Nach 18 Stunden umgiebt man den Kolben mit Eis, befestigt am Halse ein Kautschukrohr, welches man zum Theil mit Wasser füllt, lüftet leise den Stopfen und lässt das Wasser einlaufen, welches den Bromwasserstoff absorbirt. Nachdem man ungefähr 25 cc Wasser dazu verbraucht hat, schüttelt man gut um und fügt 10—20 cc einer 20 %igen Jodkaliumlösung zu. Das

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 413; Chem. Ztg. 1895, 1875; Apoth. Ztg. 1895, 839; Pharm. Ztg. 1895, 766; Viertelj. Fortschr. Nahr. u. s. w. 1895, 521. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 547.
3) Analyst XX, 58. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 135.
5) Monit. scientif. 1895, 441.

ausgeschiedene Jod titrirt man, nachdem man noch 75 cc Wasser hinzugefügt hat, mit Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator. Darnach trennt man die wässerige Flüssigkeit mittels eines Scheidetrichters, versetzt diese eventuell mit etwas Natriumthiosulfat, um die Jodstärke zu entfärben, und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Aetzkalilauge und Methylorange als Indicator in einer Porcellanschale. Eine einfache Rechnung giebt dann die Menge des Broms, welche in Bromwasserstoff verwandelt wurde. Es entspricht dies dem substituirten Brom. Um die Menge des addirten Broms zu finden, muss man gemäss der Formel: $XH + Br_2 = XBr + BrH$ das Doppelte des substituirten Broms vom gesammten absorbirten Bromgehalte abziehen.

An der Methode von Muter zur *Trennung von festen und flüssigen Fettsäuren* fand E. Twitschell[1]) als Fehlerquelle, dass ein Theil der Bleisalze der festen Fettsäuren vom Aether gelöst wird, und dass die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren sich noch leichter an der Luft oxydiren als die flüssigen Säuren selbst. — Bei der Methode von Jean ist die Fällung keine quantitative, sondern eine fractionirte. Man kann aber die Methode von Jean zur Bestimmung der flüssigen Fettsäuren und deren Jodzahl benutzen, wenn man den Procentgehalt der im Filtrat bei 15° enthaltenen Fettsäuren bestimmt, diese Zahl mit der Jodzahl dieser Säuren multiplicirt, das Product von der Jodzahl der gesammten unlöslichen abzieht, die Differenz durch 0,9, die Jodzahl der Oelsäure dividirt und den Quotienten zu den im Filtrat enthaltenen Fettsäuren zufügt. — Die Methode von Rose, bei welcher man die ätherische Lösung der festen Fettsäuren mit Bleioxyd schüttelt, bis ein Theil der flüssigen Fettsäuren in das Bleisalz übergeführt ist, was man am Bleigehalt des Filtrates erkennt, zeigt nur dann genaue Ergebnisse, wenn das Fett frisch ist, und wenn die Oxydation während des ganzen Vorganges vermieden wurde.

Eine *neue thermische Methode zur Prüfung der Fette* haben O. Hehner und C. A. Mitchell[2]) ausgearbeitet. Verfasser fanden, dass die Einwirkung von Brom auf Fette augenblicklich verläuft und mit grosser Wärmeentwickelung verbunden ist. Um die Reaction zu mässigen, liessen Verfasser Brom auf eine Lösung der Fette in Chloroform oder Eisessig einwirken. Zuerst wurde zur Reaction ein gewöhnliches Probirrohr benutzt, das in einem mit Baumwollwatte erfüllten Becherglase stand, und 1 cc Brom auf die Lösung von 1 g Fett in 10 cc Chloroform einwirken gelassen; später wurde das einfache Probirrohr durch ein Dewar-sches Vacuumprobirrohr ersetzt, bei dem Wärmeverluste so gut wie ausgeschlossen sind. Von Brom muss genau 1 cc abgemessen werden. Multiplicirt man die Temperaturerhöhung mit 5,5, so erhält man bei den allermeisten Fetten Zahlen, welche den Hübl-schen Jodzahlen sehr nahe kommen. Das neue Verfahren stellt eine Vereinigung des Maumené- und Hübl'schen Verfahrens vor.

Zur *gasvolumetrischen Bestimmung des Glycerins in freiem*

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 17. 289; durch Chem. Centralbl. 1895, 935.
2) Analyst 20, 146.

*Zustand und in den Fetten* benutzt F. Gantter[1]) das von ihm angegebene Gasvolumeter. Glycerin lässt sich quantitativ durch eine concentrirte Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydiren und durch Messen der letzteren bestimmen. 1 cc $CO_2$ = 1,296 mg Glycerin. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens sei auf die Originalmittheilung verwiesen.

Zur *gewichtsanalytischen Bestimmung der Bromabsorption der Fette* wägt man nach O. Hehner[2]) in einen kleinen, weithalsigen Kolben 1—3 g Fett ein, löst in wenigen cc Chloroform und fügt dann reines Brom tropfenweise bis zum deutlichen Vorwalten hinzu. Man erhitzt die Mischung im siedenden Wasserbad, bis das meiste freie Brom verjagt ist, setzt dann noch wenig Chloroform zu, erhitzt die Masse wieder zur Vertreibung des Brom-Ueberschusses und wiederholt diese Operation nöthigenfalls noch ein zweites Mal. Darauf trocknet man den Kolben mehrere Stunden bis zum gleichbleibenden Gewicht bei 125°. Geringe Mengen Acroleïn und Bromwasserstoff entweichen beim Trocknen und der Rückstand wird manchmal leicht geschwärzt, während sonst klare gelbe Bromöle erhalten werden. Zum Vergleiche mit der Hübl-schen Jodzahl hat Verfasser das Gewicht des addirten Brom mit 1,587 multiplicirt. Verfasser schliesst aus seinen Befunden, dass die aus den gewichtsanalytischen Bromzahlen berechneten Jodzahlen genügend mit der Hübl'schen Jodzahl übereinstimmen, und dass letztere Zahl bei ein und derselben Probe Schwankungen von 1—2 % aufweisen könne.

Nach den Versuchen von J. Ephraim[3]) veranlasst Jodmonochlorid, entstanden durch Umsetzung von Quecksilberchlorid und Jod, die Reaction der *Hübl'schen Lösung*. Verfasser empfiehlt daher als Ersatz eine alkoholische Lösung von Jodmonochlorid, welches leichter herzustellen ist als die Hübl'sche Lösung (und in beliebiger Concentration), sofort nach der Bereitung benutzt werden kann und sich auch wesentlich billiger stellt. Als Nachtheile sind anzugeben die geringe Haltbarkeit der Lösung und der Umstand, dass augenblicklich noch das Jodmonochlorid des Handels nicht von ganz constanter Zusammensetzung zu erhalten ist. Auch empfiehlt Verf. noch die Chlorjodzahlen (Titration ohne Anwendung von KJ), die nicht identisch mit den Jodzahlen sind. Die Berechnung des Titers der Lösungen geschieht nach der Gleichung $JCl + 2Na_2S_2O_3 = NaJ + Na_2S_4O_6 + NaCl$.

Die *Jodzahl von Fetten und Oelen* wird dadurch beeinflusst, dass neben der Addition eine Substitution von Jod stattfindet, deren Grösse aus dem hierbei auftretenden Jodwasserstoff bestimmt werden kann. Um den Gehalt an letzterem zu ermitteln, setzt man nach beendeter Titration des freien Jods Kaliumjodat hinzu und titrirt das freigewordene Jod mit Thio-

1) Zeitschr. analyt. Chemie 34, 421; Apoth. Ztg. 1895, 748.
2) Analyst durch Chem. Centralbl. 1895, I, 813.
3) Zeitschr. f angew. Chem. 1895, 254; Apoth. Ztg. 1895, 362.

sulfat. Indem man diese jodometrische Bestimmung der freien Säure sowohl mit dem Reagens, als nach beendeter Addition mit dem Reactionsgemisch vornimmt, beseitigt man die aus der Gegenwart von Sublimat erwachsenen Fehler. Die freien Fettsäuren entwickeln aus dem Gemisch von Jodat und Jodid kein Jod. H. Schweitzer und E. Lungwitz[1]) fanden, dass die Unterschiede in der Jodzahl, die man bei Anwendung mehr oder minder grosser Mengen Reagens erhält, durch die Substitution genügend erklärt werden können. Die Substitution erfolgt gleichzeitig mit der Addition, sie nimmt mit der Einwirkungsdauer zu, steht aber in keiner einfachen Beziehung zur Jodzahl. Nach Abzug des auf Substitution beruhenden Jodverbrauches ist die Aufnahme des Jods der theoretischen Menge nicht entsprechend. Man wird sich bemühen müssen Lösungen zu finden, durch welche die Addition vollständiger wird. Die von Gantter vorgeschlagene Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff bewirkt eine zu langsame Addition.

Ueber den *Nachweis und die Bestimmung von Metallen in fetten Oelen*; von H. Fresenius und A. Schattenfroh[2]). Die Versuche erstreckten sich auf den Nachweis von Kupfer, Zink, Aluminium, Blei und Eisen in Sesamöl. Durch Ausschütteln mit verdünnter Salpetersäure gelang es leicht, sämmtliche Metalle auszuziehen. In der Oelasche gelang der Nachweis ebenfalls, nur die Zinkbestimmungen ergaben Verluste. Für Bleibestimmung am besten geeignet ist das Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, das Bleisulfat scheidet sich vollständig aus und kann leicht abfiltrirt werden. Eisen wurde sowohl durch Fällen mit Schwefelammonium als auch durch Schütteln mit Salpetersäure übereinstimmend genau bestimmt. Bei Kupfer gelang die Abscheidung durch Fällung der mit Salzsäure angesäuerten ätherischen Lösung durch Schwefelwasserstoff.

Zum *Nachweis des Paraffins im Olivenöl* fand E. Carpentier[3]) die Abscheidung durch Verseifen und Ausschütteln der Seifenlösung mit Aether nicht anwendbar, da sich das Paraffin in der Seifenlösung klar löst und beim Ausäthern eine untrennbare Emulsion entsteht. Zur quantitativen Bestimmung werden 10 g des Oeles mit alkoholischer Natronlauge verseift, bei 80 bis 90° zur Trockene gebracht, pulverisirt, mit irgend einem indifferenten Material (Sand etc.) gemischt und im Soxhlet-Apparat mit Petroläther ausgezogen. War Paraffin in dem Oele enthalten, so bleibt dasselbe beim Verdampfen des Extractes zurück und kann direct gewogen werden. Zum qualitativen Nachweis zersetzt man die Seifenlösung mit Säure, trennt den Niederschlag der Fettsäuren und des Unverseiften von der Flüssigkeit und neutralisirt die Fettsäuren in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge; nun-

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 14. 130 durch Chem. Ctrbl. 1895. 812.
2) Zeitschr. f. anal. Ch. 1895. 381; Apoth. Ztg. 1895, 581.
3) Bull. de l'assoc. belge des chim. 1895. 75.

mehr zeigt sich auch die Gegenwart kleiner Mengen Paraffin durch eine auf Wasserzusatz hin entstehende Trübung an. Gleicherweise soll Paraffin beim Versetzen der in 70 %ig. Alkohol gelösten Fettsäuren mit Wasser sich als Trübung zu erkennen geben.

Die *Baudouin'sche Reaction zur Erkennung des Sesamöles* soll manchmal auch in reinen Olivenölen eine ähnliche (purpurrothe) Farbe hervorrufen wie in sesamölhaltigen Olivenölen. E. Carlinfanti[1]) fand, dass die irrthümliche rothe Färbung bei reinen Oelen verschwindet, wenn man die roth gefärbte Säure mit dem dreifachen Volum Wasser versetzt, während bei Olivenölen, welche selbst mit kleinen Mengen Sesamöl verfälscht sind, die Säure, auch nach der Verdünnung, eine mehr oder weniger intensive rosenrothe Färbung behält. Die Reaction ist so empfindlich, dass damit auch 0,5 % Sesamöl im Olivenöle erkannt werden können.

Bezüglich der Verfälschung von Olivenöl mit Arachisöl stimmt E. Dieterich[2]) den Anschauungen Utescher's bei, welcher den *Nachweis von Arachisöl* durch Isolirung der Arachinsäure führt (s. Jahresber. 1894); doch entziehen sich 10 % Arachisöl leicht dem Nachweise.

Eine *Modification des Rénard'schen Verfahrens zum Nachweis von Arachisöl* hat H. Kreis[3]) angegeben.

20 g Oel werden durch Kochen mit 10 cc Natronlauge (40 %) und 50 cc Alkohol (90 %) verseift, nach dem Abdestilliren des Alkohols die Fettsäuren durch Salzsäure ausgeschieden, einmal mit heissem Wasser gewaschen und in 100 cc Alkohol (90 %) gelöst. Nun kühlt man durch Einstellen in Eiswasser ab und lässt unter beständigem Umrühren allmählich eine Lösung von 15 g Bleizucker in 150 cc Alkohol (90 %) einlaufen. Nach zweistündigem Stehen wird an der Saugpumpe filtrirt, der Filterrückstand im Soxhletschen Apparat 6 Stunden lang mit Aether ausgezogen, der Rückstand in einer Porcellanschaale mit 250 cc Salzsäure (5 %) gekocht, bis die Fettsäuren als klares Oel auf der Oberfläche schwimmen, und zur Entfernung des Chlorbleis die Säure 2—3 Mal durch heisses Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten werden die Fettsäuren zwischen Filtrirpapier getrocknet, in 100 cc Alkohol 90 % gelöst und die Lösung in Wasser von 15° gestellt. Bei Anwesenheit von auch nur 5 % Arachisöl entsteht ein krystallinischer Niederschlag, sobald die alkoholische Lösung die Temperatur des Kühlwassers angenommen hat. Das Gewicht des auf gehärtetem Filter abgesaugten Niederschlages multiplicirt mit 110 giebt annähernd den Gehalt an Arachisöl. Die Identificirung der Arachinsäure kann durch Schmelzpunctbestimmung (74—75°) geschehen. — Man gelangt, allerdings mit sehr grossem Aetherverbrauch, auch rasch zum Ziele, wenn man die Oelseife in 300 cc Aether löst und bei gewöhnlicher Temperatur 150 cc alkoholischer Bleizuckerlösung zufliessen lässt. Das ölsaure Blei bleibt in Lösung, der nach wenigen Stunden erhaltene Niederschlag besteht fast nur aus Bleisalzen der festen Fettsäuren. Nach nochmaligem Waschen mit Aether ist er ganz ölsäurefrei. Die Resultate dieser Methode sind ebenso genau, wie die der zuerst beschriebenen.

Das *Vorkommen einer schwefelhaltigen Substanz im Baumwollsamenöl* hat J. Dupont[4]) festgestellt. Die Reaction des

1) L'orosi 1895. 87. 2) Helfenb. Annal. 1894.
3) Chem.-Ztg. XIX. 451. 4) Bull. Soc. Chim. Paris (3) 13.

Baumwollsamenöles, alkoholische Silbernitratlösung zu reduciren, wird von verschiedenen Forschern der Anwesenheit von Aldehyden zugeschrieben; Verf. schreibt der Anwesenheit der von ihm aufgefundenen schwefelhaltigen Substanz die Einwirkung auf Silbernitrat zu; dieses wird nicht reducirt, sondern es bildet sich Schwefelsilber.

Der Polizeipräsident von Berlin hat unterm 8. Januar 1895 bekannt gemacht, dass unter Bezeichnungen wie *„Schmalz“*, *„Bratenschmalz“* oder *„raffinirtes Schmalz“* in Berlin nur *„reines Schweineschmalz“* verkauft werden darf. Fettgemische, die ausserdem andere Fette oder Oele enthalten, dürfen unter jener Bezeichnung nicht, sondern nur als *„Speisefett“* oder unter ähnlichen, keinen Irrthum erregenden Namen zum Verkaufe gelangen.

H. Schweitzer und J. Lungwitz[1]) empfehlen bei *Analysen des Schweineschmalzes* die Ausführung der folgenden Methoden: 1. Reaction mit Phosphormolybdänsäure. 2. Reaction mit Silbernitrat nach Milliau. 3. Bestimmung der Jodzahl. 4. Erhöhung der Temperatur mit Schwefelsäure. 5. Krystallisationspunct. Für Punct 3 und 5 empfehlen Verfasser die Methode von Wiley. Auch der mikroskopischen Prüfung legen die Verfasser Werth bei und verweisen ebenfalls auf die Darstellungen von Wiley (Zeitschr. f. anal. Chem. 30. 510).

Die *Bestimmung von Acetylzahlen in Schweinefett, Baumwollsamenöl und Talg* hat E. Späth[2]) nach der von Ulzer und Benedict ausgearbeiteten Methode ausgeführt. Nach den Ergebnissen ist die Acetylzahl nicht geeignet, eine Verfälschung mit Baumwollsamenöl erkennen zu lassen.

L. van Itallie[3]) hat die *Jodzahl von Schweinefett* monatlich vom August 1894 bis Juli 1895 bestimmt, um zu ermitteln, ob die Jodzahl auch mit den Jahreszeiten wechselt. Das Schweinefett hat er jedes Mal in Quantitäten von je 30 kg ausgeschmolzen; er erhielt so ziemlich gute Mittelwerthe für das Fett von verschiedenen Thieren. Die vom Verfasser gefundenen Jodzahlen variiren zwischen 47,9 und 55,0. Er kommt zu dem Schluss, dass 1. Schweinefett mit einer Jodzahl unter 49 unverfälscht sein kann, und 2. dass die Jahreszeiten keinen Einfluss auf die Jodzahl von Schweinefett ausüben.

G. F. Tenville[4]) giebt an, dass geringe Grünfärbungen mit *Phosphormolybdänsäure* nicht beweisend für die Gegenwart von *Pflanzenölen im Schweinefett* seien, da das im Westen Nordamerikas bereitete Schweinefett sowohl mit Welmans' wie Becchi's Reagens geringe Farbenerscheinungen zeigt. City Lard, der in New-York und überhaupt im Osten Nordamerikas erzeugt wird, lieferte mit Welmanns'schem Reagens nur selten Grünfärbungen von geringer Intensität. Alle reinen Schmalzproben, die mit Wel-

1) Monit. scientif. 1894. 8. 2) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1894. I. 450. 3) Nederl. Tijdschr. u. Pharm. Toxic. u. s. w. durch Apoth. Ztg. 1895, Nr. 79. 4) Journ. Amer. Soc. 17. 33—41.

mans' Reagens Grünfärbung lieferten, ergaben nach dem Zusatze von Ammoniak auch Blaufärbung. Verfasser beobachtete ferner bei unzweifelhaft echten Schmalzproben Jodzahlen von 62,7—66,4, andererseits solche, deren Jodzahl bis 44,7 herabging.

Den *Nachweis von Pflanzenölen im Schweinefett* gründet F. Jean [1]) auf das verschiedene Verhalten der flüssigen Fettsäuren von Pflanzenölen bezw. Schweinefett im Refractometer. Zur Abscheidung der flüssigen Fettsäuren werden nach Léar 50 g Fett verseift, die Seife zerlegt man mit Salzsäure und versetzt die abgeschiedenen Fettsäuren, nachdem dieselben ausgewaschen wurden, mit 250 cc Schwefelkohlenstoff, 8—10 g Zinkoxyd, schüttelt öfters um und filtrirt die in Lösung bleibenden Zinksalze der flüssigen Fettsäuren ab. Nachdem der Schwefelkohlenstoff durch Destillation entfernt ist, zerlegt man den Rückstand mit Salzsäure und prüft die ausgewaschenen und bei 120° getrockneten Säuren mittels Refractometer bei 45°. Bei den aus reinem Schweinefett gewonnenen flüssigen Fettsäuren beträgt die Ablenkung — 30°, bei Rindstalg — 40°, Baumwollsamenöl + 10°, Sesamöl — 18°, Arachisöl — 15°. Verfasser ermittelte ferner die für 1 g der flüssigen Fettsäuren zur Neutralisation erforderliche Menge Kaliumhydroxyd in Milligrammen, wobei bei reinem Schweinefett 190—191, Baumwollsamenöl 186,6, Sesamöl 170,5, Arachisöl 175,6 benöthigt wurden. Es wird demnach bei einem mit Pflanzenöl vermischten Schweinefett einerseits die Ablenkung im Refractometer geringer als — 30° sein, anderseits wird auch die Säurezahl (soll wohl heissen: Verseifungszahl!) entsprechend niedriger ausfallen.

Bei der *Untersuchung eines Handelsschmalzes* fand Benedict Kitto [2]) folgende Zahlen: Jodzahl 14,96, Reichert-Meissl'sche Zahl 8,8, Dichte bei 100° 0,868, Verseifungszahl 244. Es lag also ein im Wesentlichen aus Cocosnussfett bestehendes Product vor, dem vielleicht etwas Baumwollensamenöl oder Schmalzöl beigemengt worden war.

Einen Beitrag zur *Untersuchung von Schweinefett* lieferte M. Mansfeld [3]). Auf Rindstalg, dessen Anwesenheit meist schon durch niedrige Zahlen bei der refractometrischen Bestimmung angezeigt wird, prüft er durch eine Krystallisationsprobe. Als bestes Lösungsmittel hat sich hierfür das Benzol erwiesen. Reines Schweinefett krystallisirt daraus in Nadeln, welche entweder einzeln vorkommen oder in Büscheln beisammenstehen. Man beobachtet unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrösserung, wobei man ein Zerdrücken der Krystalldrusen zu vermeiden sucht. Rindstalg krystallisirt in mehr oder weniger undurchsichtigen, blumenkohlartigen Massen, welche sich deutlich von den Krystallen des Schweinefettes unterscheiden. — Bei der Prüfung auf Pflan-

1) Revue de Chim. anal. 1895. III. 41.
2) Analyst. 20, nach Chem. Ctrbl. 1895. I. 665.
3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895. 200.

zenöle empfiehlt Mansfeld grosse Vorsicht, da die Reactionen nach Becchi und Welmans in geringem Grade auch bei reinem Schweinefett eintreten können. Da im Falle einer combinirten Fälschung ein Fett auch normale Jodzahl geben kann, so verleiht meist nur eine nähere Untersuchung der Fettsäuren die nothwendige Ueberzeugung. Zur Darstellung der letzteren werden etwa 25 g des Fettes mit 30 cc alkoholischer Kalilauge (20 g Aetzkali auf 100 cc 70 %igen Alkohol) in einem geräumigen Kolben im Wasserbade verseift, nach vollständigem Verjagen des Alkohols durch Einblasen von Luft in etwa 1/4 l heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Sobald die Fettsäuren sich klar ausgeschieden haben, giesst man den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter, zieht die Unterlauge ab und schüttelt noch zwei Mal mit heissem Wasser aus. Die Fettsäuren werden dann im Wärmeschrank filtrirt und getrocknet. Der Schmelzpunct derselben liegt bei 38—40°, der Erstarrungspunct zwischen 35—38°. Die Jodzahl beträgt 63—64, die Refractometeranzeige bei 40° C. 34—36. Zur quantitativen Berechnung der Mischungsverhältnisse ist jedoch die Darstellung der flüssigen Fettsäuren erforderlich. Abweichend von dem bisher üblichen Verfahren der Darstellung der Bleiseifen giebt Verfasser ein Verfahren mit einigen Modificationen wieder, wie es auch in dem Laboratorium der Pariser Börse von F. Jean angewendet wird: Man löst etwa 10 g der festen Fettsäuren in 100 cc Aether, fügt 3 g Zinkoxyd hinzu und schüttelt längere Zeit kräftig. Es tritt Bildung der Zinkseifen ein, von denen die der Oelsäuren in Aether löslich sind. Man filtrirt unter Anwendung einer Saugpumpe, destillirt den Aether ab und zersetzt den Rückstand mit 20 cc heisser, verdünnter Salzsäure (1:4). Hierauf wäscht man im Scheidetrichter zwei Mal mit heissem Wasser und filtrirt und trocknet wie oben angegeben. Reines Schweinefett zeigt nun folgende Zahlen: Jodzahl der Oelsäure ca. 92, Refractometeranzeige 44 bis 45. Beide Zahlen sind bei Mischungen, welche Pflanzenöle enthalten, bedeutend erhöht infolge des Gehaltes der letzteren an Linoleïnsäure (Jodzahl 136). So hatte ein amerikanisches Schweinefett mit 15 % Cottonöl eine Jodzahl der Oelsäure von 102 und eine Refractometeranzeige von 46. Mit Hülfe dieser Bestimmungen lässt sich das Mischungsverhältniss auch annähernd quantitativ berechnen.

Zum *Nachweis des Baumwollsamenöles in den amerikanischen Schweineschmalzsorten* hat J. Dupont[1]) einen Beitrag geliefert. Die Reaction mit alkoholischer Silbernitratlösung gaben nur zwei ranzige Sorten. Verfasser hält die Prüfung mit dem Oleorefractometer, die Hübl'sche Jodzahl und die Becchi'sche Probe trotz ihrer Mängel für die zuverlässigsten Mittel zur Auffindung von Baumwollsamenöl. Die vom Verf. gefundenen Zahlen, nach denen unter Zugrundelegung der Constanten einheimischen Schmalzes

1) Bull. Soc. Chim. Paris nach Chem. Centralbl. 1895. II. 544.

in fast allen untersuchten Sorten Baumwollsamenöl enthalten wäre, beweisen, dass man europäisches Schweineschmalz nicht mit amerikanischem vergleichen darf. Die gefundenen Verschiedenheiten haben ihren Grund in der Rasse der Thiere, in der Verschiedenheit der Ernährung derselben und der Zubereitungsweise der Erzeugnisse.

Vor einigen Jahren hatte A. Goske[1]) darauf hingewiesen, dass der *Nachweis von Talg im Schmalze* durch Krystallisation des letzteren gelänge. Durch Auflösen des Fettes in Aether und Krystallisirenlassen erhält man bei Abwesenheit von Talg schräg abgeschnittene Tafeln, bei Gegenwart von Talg aber Büschel von kleinen Nadeln. Die Probe gelingt am besten mit 1 g Schmalz bei 12—15°. Diese Methode bezieht sich auf sog. Dampfschmalz, d. i. amerikanisches Rohschmalz, aus diesem hergestelltes Speiseschmalz und sog. Neutral Lard. Metzgerschmalz zeigt, wie Goske[1]) neuerdings mittheilt, ein anderes Verhalten. Hier sind keine wahren Schmalzstearintafeln zu erhalten, es krystallisirt vielmehr in Nadeln, welche beträchtlich länger als Talgnadeln, häufig verfilzt oder büschelförmig angeordnet sind und mitunter an einem gemeinsamen Stamme sitzen. Der Grund dieses Verhaltens ist noch unaufgeklärt. —

Für den *Nachweis von Pflanzenölen* giebt der Verfasser der Methode von Becchi, wie sie von der italienischen Commission empfohlen wurde, den Vorzug gegenüber der Methode von Welman's (Phosphormolybdänsäure). Es erübrigt jedoch in zweifelhaften Fällen, wo also nicht direct eine deutliche Braunfärbung eingetreten ist, sich nicht allein mit der Becchi'schen Reaction zu begnügen; hier ist die vom Verfasser schon 1892 empfohlene Pressmethode am Platze:

Das betreffende Fett, ca. ½ kg, wird geschmolzen und im Thermostat bei 26—30° langsam erstarren gelassen, danach auf einer kleinen Spindelpresse zwischen Presstüchern langsam abgepresst und mit dem Oele die Reaction wiederholt bezw. gleichzeitig mit der des Originalfettes vorgenommen. Ist die Farbe der beiden Flüssigkeiten die gleiche schwach bräunlichgelbe, so ist die Abwesenheit von Baumwollenöl ziemlich sicher. Die Ausführung von quantitativen Bestimmungen verwirft Verfasser als zwecklos.

Nach E. B. Kenrick[2]) eignet sich das *spectroskopische* Verfahren im allgemeinen nicht zu der *Erkennung von Baumwollsamenöl im Schweinefett.*

Aus Versuchen von R. Hefelmann[3]), die sich über Marktbutter, Schweinefett und Kunstschmalz erstreckten, geht hervor, dass ein *Parallelismus zwischen Refractometer- und Jodzahl* nur als im Grossen und Ganzen bestehend anzunehmen ist, dass aber zwei Fette mit gleicher Refractometerzahl durchaus nicht immer die gleiche Jodzahl ergeben müssen. Bei fetten Oelen hat Verf. starke Abweichungen in dem Parallelismus zwischen Refracto-

---

1) Chem. Ztg. 1895. 1048. 2) Analyst 20, 136.
3) Pharm. Centralh. 1895, 667.

meter und Jodzahlen, welche den Werth der refractometrischen Vorprüfung beeinträchtigen könnten, bisher noch nicht beobachtet. Bezüglich der Einzelheiten der Untersuchungsergebnisse muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Ueber die *Becchi'sche Reaction zum Nachweis von Baumwollsamenöl in Schweinefett*, von welcher es schon bekannt ist, dass sie mit überhitztem Oel nicht eintritt, theilt E. Utescher[1]) die Beobachtung mit, dass ein beim Auslassen etwas überhitztes und dabei ein wenig gebräuntes Fett die Reaction giebt, sowie dass in Folge einer Bildung von Schwefelsilber eine Schwärzung auch dann eintreten kann, wenn das Fett, wie es in Haushaltungen vielfach üblich ist, unter Zusatz von Zwiebeln ausgelassen wurde. — Die von Soltsien empfohlene Erstarrungsprobe führt Utescher wie folgt aus:

In ein Reagensglas gewöhnlicher Weite (15 mm), dessen Oeffnung etwas angewärmt wird, damit das Schmalz leichter heruntergeht, werden 8—10 g Schmalz gethan, das Reagensglas wird für einige Minuten in heisses bez. kochendes Wasser gesetzt; dann stellt man das Reagensglas in das Stativ oder überhaupt aufrecht hin und lässt etwa eine Stunde stehen. Unter diesen Bedingungen soll sich bei reinem Schweinefett in der Mitte ein mehrere Centimeter tiefes und mehrere Millimeter breites Loch bilden, während Mischfette keine Spur von Lochbildung zeigen.

Die bei der *Untersuchung selbst ausgelassener Schweinefette* von E. Dieterich[2]) erhaltenen Zahlenwerthe waren: Schmelzpunct 30,5—41,5, Säurezahl 0,28—0,93, Jodzahl 55,03—64,48. Bei der Untersuchung eingekaufter Schweinefette erhielt Verfasser: Schmelzpunct 28,5—43,0, Säurezahl 0,75—9,29, Jodzahl 55,70—66,79. — Zur *Feststellung des Erstarrungspunctes* wird ein etwa 200 cc fassender Rundkolben mit dem auf dem Dampfbade geschmolzenen Schweinefett gefüllt. In die flüssige Masse taucht man ein mindestens in 1/2 Grade getheiltes Thermometer so ein, dass sich die Quecksilberkugel in der Mitte derselben befindet, umgiebt den Kolben mit einer Wattehülle, lässt erkalten und rührt, sobald das Fett anfängt zu erstarren, mit dem Thermometer um; schon nach kurzer Zeit fängt die Temperatur wieder zu steigen an. Die nun erreichte Höchsttemperatur nimmt man als Erstarrungspunct an; dieselbe schwankte bei selbst ausgelasssenem Schweinefett von 27,5—29,5° und betrug bei eingekauftem Fett 26,75°. Die Mischfette waren allerdings nicht ganz lochfrei, das Loch, welches sich in dem reinen Schweinefett gebildet hatte, war aber bedeutend tiefer. Dieterich kann daher die von Utescher angegebene Ausführung der Erstarrungsprobe als Hülfsmittel bei der Untersuchung des Schweinefetts empfehlen, glaubt aber kaum, dass die Bestimmung der Jodzahl durch dieselbe überflüssig wird.

Zur *Prüfung des Schweinefettes* lieferte auch H. Vogel[3]) einen Beitrag. Aus Baumwollsamenöl und Rindstalg lassen sich Gemische herstellen, welche bezüglich des Erstarrungspunctes,

---

1) Apoth. Ztg. 1895. 9. 2) Helfenberger Annalen 1894, 3.
3) Apoth. Ztg. 1895, 633.

der Ablenkung am Oleorefractometer und der Hübl'schen Jodzahl ähnliche Eigenschaften wie reines Schmalz zeigen. Die sichersten Ergebnisse erhält man bei Untersuchung der isolirten flüssigen Fettsäure des fraglichen Schmalzes allein. 50 g des zu prüfenden Schmalzes werden verseift, die erhaltene Sodaseife wird mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen, mit lauem Wasser gewaschenen Fettsäuren mit 250 g Schwefelkohlenstoff und 8—10 g Zinkoxyd tüchtig geschüttelt. Die Zinksalze der festen Fettsäure scheiden sich aus, die der flüssigen bleiben in Lösung. Letztere wird filtrirt, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, die flüssige Fettsäure, mit Salzsäure abgeschieden, mit lauem Wasser gewaschen, bei 120° getrocknet und im Oleorefractometer bei 45° geprüft; Ablenkung der flüssigen Fettsäure — 30°, die des Schweineschmalzes — 12,5. 1 g flüssige Fettsäure des Schweineschmalzes sättigt 190—191 mg Kalihydrat. Wenn eine gleichzeitige Beimischung von thierischem Talg und vegetabilischem Oel vorliegt, so wird die Ablenkung des rohen Fettes kleiner oder grösser als — 12,5 sein, je nach dem Verhältniss der Beimischung des Oeles und des Talges, aber die von den flüssigen Fettsäuren gegebene Ablenkung wird immer weniger als — 30 sein, wenn auch die Sättigungszahl des Gemisches ungefähr 190 sein sollte.

*Cornelene* (*Kunstschmalz*) besteht nach Analysen von B. Fischer[1]) aus einer Mischung von Baumwollensamenstearin und thierischem Fett.

*Larderine*. Das als Schmalz (Schweinefett?) feilgehaltene Product hatte die Reichert-Meissl'sche Zahl 2,0, die Jodzahl 65,6, die Verseifungszahl 201,8, den Maumené'schen Erhitzungsgrad 43°, Becchi's-Probe starke Reduction. Das Product enthält ca. 25 % Cocosnussbutter, ca. 10 % Rindstalg, 45 % Baumwollensamenöl und 20 % Schweinefett[2]).

Zur *zolltechnischen Untersuchung des Rohtalges* lieferte F. Gantter[3]) einen Beitrag.

Nach der Seite 670 angegebenen Weise wurde von E. Dieterich[4]) der *Erstarrungspunct einiger Talgsorten* bestimmt.

| Sebum bovinum | ovile | |
|---|---|---|
| 38,5°, | 45,5°, | 44,5°, |
| 42,0°, | 43,5°, | 41,5°. |

Der Unterschied zwischen Erstarrungspunct und Schmelzpunct (Sebum bovinum 42,5 bis 48°, Sebum ovile 46,5 bis 50°) ist auch hier ganz erheblich.

Beckurts und Oelze[5]) haben gefunden, dass der Schmelzpunct und Erstarrungspunct des echten *Hirschtalges* höher liegen als bei Hammel- und Rindertalg (Rindertalg Schmp. 43—44,5°, Erstarrungsp. 37°, Hammeltalg Schmp. 43—45,5°, Erstarrungsp.

1) Ber. d. chem. Unters.-Amts der Stadt Breslau 1893/94.
2) Analyst 20; Chem Centralbl. 1895, I. 665.
3) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895. 113.
4) Helfenb. Annal. 1894. 5) Arch. d. Pharm. 1895, 429.

bei 32—36°, Hirschtalg Schmp. bei 49—49,5°, Erstarrungsp. bei 48°). Der wesentlichste Unterschied zwischen den genannten Fetten liegt in der Jodzahl (Rindertalg 35—44, Hammeltalg 32—46, Hirschtalg nur 20). Im Zeiss'schen Refractometer konnten keine nennenswerthen Unterschiede beobachtet werden.

Das *Fett des Maismehles* ist nach F. Rokitansky [1]) ein neutrales, aromatisch riechendes, goldgelbes Oel. Die Dichte betrug 0,836, Erstarrungspunct — 20°, Hübl'sche Jodzahl 75,8, Reichert-Meissl'sche Zahl 0,87. Elaïdinreaction trat ein. Unter den flüchtigen Fettsäuren wird die Anwesenheit von Ameisensäure mit Sicherheit, die von Capron-, Capryl- und Caprinsäure mit Wahrscheinlichkeit nachgewiesen.

Das *Oel der schwarzen Wallnuss* ist nach W. E. Stone [2]) von strohgelber Farbe und schwachem aber angenehmem Geruch, es verändert in sechs Monaten weder Geschmack noch Geruch und gehört zu den trocknenden Oelen. Seine Viscosität beträgt 19, verglichen mit Wasser von 20°, seine Dichte (15,5) 0,917°, sein Erstarrungspunct liegt bei — 20°, es wird bei — 18° schon dickflüssig. Die Verseifungszahl dieses Oeles wurde zwischen 269 und 290 gefunden, 9 % der Fettsäuren sind flüchtig, die Jodzahl des Oeles liegt über 170.

Bei *Untersuchung des Kürbisöles* fand A. Schattenfroh [3]) neuerdings folgende Zahlen: Verseifungszahl 185 8, Säurezahl 1,20, Acetylzahl 28,1, Jodzahl 129, Reichert-Meissl'sche Zahl 1,2—1,8, letztere Zahl war vom Verf. früher (s. Jahresber. 1894) fälschlich zu 9,24 angegeben.

*Herstellung von leicht resorbirbaren Speisefetten.* D. R.-P. 84 236 für E. Jahr und B. Münsberg in Berlin. Durch Mischen einer auf 70° erwärmten Lösung von Lävulose mit Fett, welches ebenfalls auf 70° erhitzt wurde, und ununterbrochenes Rühren bis zum Erkalten, erhält man eine Masse, die sich mit Wasser von 14° durch einfaches Schütteln in Emulsionsform bringen lässt. Butter nach diesem Verfahren mit Lävulose oder lävulosehaltigen Stoffen vermischt, hat den Namen Kaiserbutter erhalten.

*Verfahren zur Reinigung von Oel, insbesondere von Baumwollsamenöl.* D. R.-P. 82 734 für F. B. Aspinall in Lee (England). Das rohe Oel wird mit Kochsalzlösung innig gemischt und das Gemenge mit Natronlauge behandelt

*Verfahren der Reinigung von Oelen und Fetten mit Hilfe des elektrischen Stromes.* D. R.-P. 80935 für F. B. Aspinall in Lee, R. W. Hoar in Limehouse und G. H. Wiese in Hull, England.

*Verfahren zur Darstellung von geruch- und geschmacklosem Cocosnussöl.* D. R.-P. 79766 für Fabr. d. prod. chim. de Thann et de Mulhouse. In das geschmolzene Cocosnussöl leitet man bei Luftabschluss überhitzten Wasserdampf ein und lässt nach dem Verjagen der riechenden, mit dem Dampf flüchtigen Producte im Vacuum oder in der Atmosphäre eines indifferenten Gases erkalten.

## Wachs.

Untersuchungen von L. F. Kebler [4]) beweisen, dass die *Verfälschung von Bienenwachs* in den Vereinigten Staaten in sehr grober Weise vor sich geht. In vier Proben von derartigem Wachs bestand die Masse aus wenig Bienenwachs mit grossen Mengen Paraffin unter Zusatz von Fichtenharz, Chromgelb, gelbem Ocker oder Lapis haematites. Eine Probe ergab gleiche Theile Bienenwachs und Paraffin.

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894. 712. 2) Durch Chem. Centralbl. 1895. I. 511. 3) Ztschr. Nahr. Hyg. Waarenk. 1895. 182.
4) Amer. Journ. of Pharm. 1895. 141.

Zur schnellen *quantitativen Bestimmung von dem Bienenwachs zugesetzten sogen. Wachscompositionen* mit normalen Hübl'schen Zahlen gab G. Buchner[1]) ein Verfahren an, welches sich darauf gründet, dass beim Behandeln von reinem Bienenwachs mit heissem 80%igen Alkohol nach dem Erkalten des letzteren nur eine geringe Menge Cerotinsäure gelöst ist, während von Stearinsäure- oder Harzcompositionen grössere Mengen von Stearin- oder Harzsäuren in Lösung bleiben.

Ueber einen *Bestandtheil des Wachsöles* berichtet N. Kromer[2]). Das *Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen im Bienenwachse* ist für die Untersuchung desselben auf beigemengtes Paraffin etc. von nicht zu unterschätzender Bedeutung, andererseits aber auch für die Prüfung des Wachsöles von Wichtigkeit. In neuerer Zeit, wo die Imker als Grundmasse zur Wabe in die Bienenstöcke Ceresin hineinthun, erfährt die Untersuchung des Bienenwachses auf Paraffin und Ceresin eine weitere Complication, wobei die Frage auftritt, wieviel Procent Kohlenwasserstoffe dem Bienenwachse und dem aus demselben bereiteten Wachsöle als normal anzusehen sind.

## Eier.

Zur *Begutachtung von Eiern* verwendet B. Fischer[3]) die Schwimmprobe in Kochsalzlösungen von bestimmtem specifischen Gewicht. Es zeigten sich von 452 verdächtigen Eiern:

99, deren specifisches Gewicht niedriger war als 1,00, welche also auf Wasser schwammen — verdorben;
73, deren specifisches Gewicht geringer war als 1,02 — verdorben;
179, die in einer Kochsalzlösung von 1,05 noch schwammen — zum Theil noch brauchbar, wie durch Aufschlagen ermittelt wurde;
101, deren specifisches Gewicht mehr als 1,05 betrug — brauchbar.

Zur *Bestimmung des Kochsalzes in conservirtem Eigelb* empfiehlt Carl Boettinger[4]) das titrimetrische Verfahren mit Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator.

*Schimmelpilze im Innern von Eiern* hat A. Oertl[5]) in Wien wieder beobachtet.

*Bakteriologische Untersuchungen fauler Kalkeier*; von Jos. Schrank[6]).

*Imitirte Kibitzeier;* von A. Oertl[7]). Die Fälschung war durch Bemalung kleiner Hühnereier bewirkt worden.

## Fleisch und Fleischpräparate.

Ein neues Verfahren *zur quantitativen Bestimmung von Fett in thierischen Organen* hat C. Dormeyer[8]) angegeben. Wenn

1) Chem. Ztg. 1895, 1422. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, No. 34 u. 35. 3) Ber. d. chem. Unters.-Amts der Stadt Breslau 1893/94. 4) Chem. Ztg. 1895, 1384. 5) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. 1895, 173. 6) Zeitschr. der allg. Oesterr. Apoth.-V. 1895, 395. 7) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 263. 8) Arch. f. ges. Phys. 1895, 341.

man im Vacuum getrocknetes und fein gepulvertes Fleisch, das von sichtbarem Fett und vom Bindegewebe möglichst befreit ist, 100 Stunden mit wasserfreiem Aether auszieht, so werden nur noch Spuren Fett entzogen. Der so gefundene Fettgehalt ist aber unrichtig, da er nur 75—80 % des wirklichen Fettgehaltes des Fleisches ausmacht. Wenn man das ausgezogene Fleischpulver von Neuem pulvert und extrahirt, erhält man neue Fettmengen; selbst als der Verf. das Fleischpulver 5 Monate lang täglich in dieser Weise mit Aether auszog, war es noch nicht frei von Fett. Es wurde daher ein Verfahren angewandt, das darin bestand, dass das zu untersuchende Fleisch mit einer Pepsin-Salzsäurelösung verdaut und der erhaltenen Fleischlösung das Fett durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde. Es wurde festgestellt, dass das im Soxhlet'schen Extractionsapparate ausgezogene Fleischpulver noch 0,75 % Fett enthielt.

*Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Untersuchung von Fleisch, Fleischwaaren und Fleischpräparaten;* von A. Hasterlik[1]).

Rolffs[2]) untersuchte eine *Pökellake* zu dem Zwecke festzustellen, ob es rentabel sei, die in die Lake übergegangenen Nährstoffe durch Eindampfen wiederzugewinnen. Eine Lake in Menge von 25 Pfund, die aus 7 Pfund Salz hergestellt und in der ein ganzes Schwein gepökelt worden war, enthielt nur 0,34 % beim Erhitzen gerinnendes Eiweiss. Die Annahme, dass die Soole aufgelöstes Fleischextract enthalte, ist nach Rolffs absolut ausgeschlossen.

An Stelle von Ammoniumsulfat empfiehlt A. Bömer[3]) das *Zinksulfat zum Fällen von Albumosen.*

Die von Kühne vorgeschlagene Unterscheidungsreaction von *Albumosen und Peptonen*, die auf der Fällbarkeit der Albumosen und der Nichtfällbarkeit der Peptone durch Ammoniumsulfat beruht, ist nach den neueren Untersuchungen von H. Schrötter[4]) nicht mehr aufrecht zu erhalten. Die Albumosen unterscheiden sich von den Peptonen durch ihren grösseren Stickstoffgehalt und ihr höheres Molekulargewicht. Die Albumosen sind schwefelhaltig, die Peptone schwefelfrei. Bei der Einwirkung von Säuren auf Albumin wird dieses sofort in Peptone verwandelt, es entstehen nicht Albumosen als Zwischenstufe; die Albumosen werden vielmehr bei der Einwirkung von Säuren grösstentheils zersetzt und bilden kein oder nur sehr wenig Pepton. Die Frage, ob das eigentliche Pepton noch als ein richtiger Eiweisskörper anzusehen ist, kann nur durch physiologische Versuche, z. B. Fütterungsversuche beantwortet werden.

Die *Darstellung von Deuteroalbumosen aus Gemischen* nehmen R. Neumeister und Max Matthes in der Weise vor, dass

1) Forschungsberichte 1895, II, 260. 2) Pharm. Ztg. 1895, 209. 3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 562. 4) Monatsh. f. Chem. 1895, XVI, 609.

nach Abscheidung der primären Albumosen zunächst die Salze durch Auskrystallisiren und durch Dialyse entfernt werden. Dann engt man die Lösung auf dem Wasserbade ein und giesst sie in die 6—8fache Menge Alkohol, wodurch die Deuteroalbumosen, frei von Peptonen, ausgefällt werden. (D. R.-P. 81846.)

Die von W. Fahrion[1]) durch *Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf eiweiss- und leimgebende Substanzen* erhaltene neue Säure, die *Proteïnsäure*, existirt nach C. Paal und W. Schilling[2]) nicht, sondern besteht aus salzsaurem Pepton.

*Asaprol als Reagens für Eiweiss, Albumosen, Peptone und Pepsin;* von E. Riegler[3]). Zu 4 cc der auf Eiweiss oder Peptone zu prüfenden Flüssigkeit setzt man 1—2 Tropfen concentrirte Salzsäure und 10 Tropfen einer 10%igen wässerigen Lösung von Asaprol ($\beta$-napthol-$\alpha$-monosulfosaurem Calcium); bei Gegenwart von Eiweiss, Pepton u. s. w. entsteht ein Niederschlag. Der Eiweissniederschlag bleibt beim Kochen bestehen, der mit Albumosen, Peptonen und Pepsin entstehende Niederschlag löst sich beim Kochen und erscheint wieder beim Erkalten. Noch 0,01 g Eiweiss, Peptone u. s. w. geben die Reaction.

Zu dem von Bräutigam und Edelmann ausgearbeiteten *Verfahren, Pferdefleisch zu erkennen und von anderen Fleischsorten zu unterscheiden*, bemerkt M. Humbert[4]), dass man das Verfahren, dessen Werth vollständig bestätigt wird, vereinfachen kann, indem man die Fleischbrühe direct mit Jodwasser behandelt, ehe man Salpetersäure zusetzt und filtrirt. Auch meint Humbert, dass man bei Verwendung der Gram'schen Jodjodkaliumlösung viel stärkere Farbenreactionen bekäme.

W. Niebel[5]) bezeichnet das Verfahren von Bräutigam und Edelmann zum *Nachweis von Pferdefleisch* (eine Glykogenreaction des Fleischabsudes mit Jodlösung) nicht für einwandfrei. Auch das Fleisch von Hunden, Katzen und ganz jungen Kälbern, sowie die Leber der Schlachtthiere enthalten Glykogen, das aber Bräutigam und Edelmann nach ihrem Verfahren nicht fanden. Ebenso konnten sie im Fleischextract kein Glykogen nachweisen, trotzdem dieses bis zu 1,5 % davon enthält; andererseits fanden sie in Dauerwürsten aus Pferdefleisch stets Glykogen, obwohl dieses darin meist vollständig zersetzt ist. Ganz unsicher ist das Verfahren bei Würsten, die Stärkemehl enthalten; denn man kann zwar die Stärke entfernen, nicht aber die daraus entstandenen Dextrine, die sich gegen Jod ganz ähnlich wie Glykogen verhalten. Niebel hält das Vorhandensein von Pferdefleisch für vorliegend, wenn die zu untersuchende Fleischwaare neben einem Gehalte an Glykogen eine braunrothe Färbung hat (Kalbfleisch giebt der Wurst u. s. w. eine hellrothe Färbung). Sind diese beiden Bedingungen erfüllt, so ist die quantitative Bestimmung des Glykogens

---

1) Chem. Ztg. 1895, 1000. 2) ebenda 1487. 3) durch Therap. Monatsh. 1895, 112. 4) Rép. de Pharm. 1895, 60. 5) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1895, V. 86.

und des Traubenzuckers nicht erforderlich. Zum Nachweis des Glykogens genügt es aber nicht, dass eine Wurstabkochung mit Jod einen rothen Farbenton oder beim Ueberschichten eine rothe Zone giebt; das Glykogen muss vielmehr rein dargestellt werden und 1. ein amorphes weisses Pulver sein, 2. die Lösung eine stark weisse Opalescenz besitzen, 3. mit Jod eine burgunderrothe Färbung geben, 4. es darf Fehling'sche Lösung nicht reduciren. Durch die braunrothe Färbung des Präparats wird Kalbfleisch ausgeschlossen; nur bei Verwendung des Fleisches ganz junger Fohlen fehlt die braunrothe Farbe. Ist in dem zu untersuchenden Präparate schon sämmtliches Glykogen zersetzt, so bietet nur die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers einen Anhaltspunct für die Beurtheilung. Beträgt der Traubenzucker mehr als 1 % der entfetteten Trockensubstanz und enthält das Object weder Stärke noch Dextrin, so liegt bei einer braunrothen Farbe der Waare Pferdefleisch vor.

Bräutigam und Edelmann[1]) betonen demgegenüber, dass das von ihnen angegebene Verfahren nur einen orientirenden Werth für den Practiker haben solle, dasselbe solle nur ermöglichen, bei der Marktcontrole festzustellen, ob der Verdacht auf Pferdefleisch vorliege oder nicht. Die von Niebel erhobenen Einwendungen werden im Einzelnen besprochen und zu widerlegen gesucht.

Von 10 Rindfleischproben gab nach Mittheilungen von Drechsler[2]) eine nach dem Verfahren von Bräutigam und Edelmann mit Jodlösung eine weinrothe Reaction. Als 10 g Rindfleisch mit 30 g Wasser auf etwa 20 g eingekocht wurden, gab das Filtrat bei 2 von 10 Proben eine weinrothe und bei einer Probe eine gelbrothe Reaction. Die Versuche sind nur vorläufige.

Zum *Nachweis des Pferdefleisches in zerkleinerten Fleischwaaren* (Würsten, Hackfleisch u. s. w.) empfiehlt Baumert[3]) das Verfahren von Bräutigam und Edelmann, das einfacher als das von Niebel angegebene sei; der Verf. hat dasselbe in Gemeinschaft mit dem Schlachthausdirector Goltz practisch geprüft und bewährt gefunden.

Zum *Nachweis von Pferdefleisch in Würsten* war von einem Chemiker gelegentlich eines Strafprocesses ein Verfahren, welches sich auf das Verhalten der Fleischfaser gegen Essigsäure, sowie gegen alkoholische Kalilauge gründete, zur Anwendung gelangt und die Wurst für pferdefleischhaltig erklärt worden. Ein Obergutachten der thierärztlichen Hochschule zu Berlin äusserte sich dahin, dass nach diesen Verfahren sich zwischen Pferdefleisch und Rindfleisch keine derartigen Farbenunterschiede ergeben, dass auf Grund derselben eine Unterscheidung der beiden Fleischsorten auch nur mit annähernder Sicherheit möglich gewesen wäre. Nur Schweinefleisch liess sich nach diesem Verfahren von Pferde- und

---

1) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1895, V, 107. 2) ebenda 110.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 620.

Rindfleisch unterscheiden; dies ist aber ohne practische Bedeutung, weil diese Unterscheidung auch auf andere Weise gelingt und das Pferdefleisch nur als betrügerischer Ersatz für Rindfleisch dient. Hiernach sind die beiden beschriebenen Verfahren zum Nachweise von Pferdefleisch in Würsten nicht geeignet, sie können sogar (z. B. bei Würsten aus Bullenfleisch) direct zu Trugschlüssen führen. Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass man in dem Niebel'schen Verfahren (Bestimmung des Glykogens bezw. Traubenzuckers) ein sicheres Mittel zum Nachweis des Pferdefleisches in Würsten habe[1]).

Zur *Bestimmung des Mehlgehaltes der Würste* bedient sich G. Ambühl[2]) eines vergleichenden colorimetrischen nicht näher beschriebenen Verfahrens unter Verwendung von Jod. Zur Controlirung dieses Verfahrens liess Ambühl aus 43 kg Kalbfleisch und Speck, 15 Liter Milch und 0,86 kg Weizenmehl St. Galler Bratwürste herstellen; in zwei Würsten fand er 1,4 und 1,5 % Mehl, während 1,57 % in Wirklichkeit vorhanden waren.

Im Canton Luzern wurde in den Jahren 1891/94 eine Zahl von *Würsten auf Mehl* untersucht. Davon enthielten Mehl: 1891 27,8, 1892 26,7, 1893 2,1, 1894 4,1 %[3]).

Der Wiener Magistrat hat die Zumengung von die Zersetzung der Würste befördernden Ingredientien, insbesondere die *Beimischung von Mehl*, Kartoffel- oder Stärkemehl, bei allen *Fleischwürsten* (mit Ausnahme der Augsburger Würste) strengstens untersagt. Bei Augsburger Würsten wird ein geringer Zusatz von Mehl als zulässig erklärt[4]).

Eine Versammlung von Schlächtermeistern und Wurstfabrikanten hat sich am 23. April 1895 in Gotha energisch für das *Verbot des Färbens der Wurst* ausgesprochen[5]); diesem Beschlusse schloss sich die Berliner Schlächterinnung einstimmig an. Demgegenüber sprach sich eine in Berlin tagende Versammlung von „Interessenten der Wurstfabrication" für die Zulassung einer schwachen künstlichen Färbung der Wurst mit unschädlichen Farbstoffen aus[6]).

In einem am 4. Mai 1895 im chemischen Club in Erfurt gehaltenen Vortrag sprach sich von Schwartz[7]) unter eingehender Darlegung der rechtlichen Gesichtspuncte dahin aus, dass die *künstliche Färbung der Wurst* als Verfälschung anzusehen und deshalb zu verbieten sei. Die Rechtsprechung ist in dieser Beziehung nicht gleichmässig; trotz eines Reichsgerichtsurtheils, das die künstliche Färbung der Wurst für unzulässig erklärte, liegen doch freisprechende Urtheile von Amts- und Landgerichten vor. In einem Falle wurde die Färbung der Wurst gegenüber dem

---

1) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1895, 184. 2) Chem. Ztg. 1895, 905. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg., Waarenk. 1895, 160.

4) ebenda 15. 5) Die Resolution lautet: „Die am 23. April 1895 in der Residenzstadt Gotha versammelten Wurstfabrikanten Deutschlands bitten einen hohen Bundesrath, zu verfügen, dass jeder Farbzusatz zur Wurst als Fälschung anzusehen ist, sowie dass vorgefundene gefärbte Vorräthe confiscirt und vernichtet werden." 6) Deutsch. Fleischer-Ztg. 1895, XXIII, No. 33, 34, 40 u. 42. 7) Pharm. Ztg. 1895, 391.

Salpeterzusatze sogar als Fortschritt bezeichnet, da der Salpeter gesundheitsschädlich wirken könne. Auch die Ansichten der Sachverständigen stehen sich in diesem Puncte zum Theil schroff gegenüber. Der chem. Club fasste folgende Resolution:

„Die am 4. Mai 1895 in Gotha abgehaltene Versammlung des Chem. Klubs Erfurt spricht sich auf Antrag des Chemikers Dr. v. Schwartz-Gotha und im Interesse des consumirenden Publikums im Anschluss an die Resolution der Wurstfabrikanten Deutschlands vom 23. April 1895 dahin aus, dass sie sich gegen jede künstliche Färbung der Wurst erkläre."

Auf dem Verbandstage des Deutschen Fleischer-Verbandes zu Köln (1895) wurden über die Frage der *künstlichen Färbung der Wurst* zwei Referate vorgetragen, von denen sich eines (Matthes) für das Färben, das andere (Rudolph) gegen das Färben aussprach. Eine auf dem Verbandstage des Deutschen Fleischer-Verbandes eingesetzte, aus Anhängern und Gegnern des künstlichen Färbens bestehende Commission konnte sich zu einem Beschlusse in bestimmter Richtung nicht einigen und fasste daher einen vermittelnden Beschluss, in dem festgestellt wurde, dass die bei der Wurstfabrication vielfach übliche Verwendung von Farbstoffen dem Gebrauche in den übrigen Zweigen der Nahrungsmittelindustrie entspreche. Schliesslich wurde der Wunsch ausgesprochen, dass durch eine endgültige Entscheidung der maassgebenden Behörden dem jetzigen unsicheren Zustande, wo sich die Urtheile der Sachverständigen und auch der Gerichte so oft widersprechen, ein Ende gemacht werde[1]).

*Blood Colour*, ein amerikanisches Fleischfärbemittel, besteht nach Baumert[2]) aus Stärke, welche mit einem rothen Theerfarbstoff vermischt ist.

Zum *mikroskopischen Nachweis der künstlichen Färbung von Wurst* wird nach G. Marpmann[3]) eine Scheibe Wurst von etwa 1 cm Dicke zerpflückt und mit 50%igem Alkohol gut durchfeuchtet. Dann färben sich die Zellen und Zellentheilchen durch den etwa vorhandenen Farbstoff und man kann die Färbung unter dem Mikroskop erkennen. Wenn wenig Farbstoff vorhanden oder dieser nur geringe Färbekraft besitzt, hellt man die Präparate auf. Man entwässert die Masse mit Carbolxylol, verdrängt diese durch Tetrachlorkohlenstoff und bringt die Masse in Cedernöl. Die erhaltenen Präparate sind durchsichtig und lassen etwaige Färbungen leicht erkennen. Fuchsin, Magentaroth, Diamantroth, Carmin, Blauholzextract, Orseille, Krapp färben den Zellkern, die sauren Anilinfarbstoffe die Zellflüssigkeit. Am besten stellt man sich Präparate von Muskelfleisch und Bindegewebe dar, die mit bestimmten Farben gefärbt sind, und vergleicht damit die zu untersuchende Wurst. Bei manchen Wurstfärbungen, z. B. mit Safranin, muss man den Farbstoff concentriren und die concentrirte Farbstofflösung auf die thierischen Zellen einwirken lassen.

1) Dtsch. Fleischer-Ztg. 1895, XXIII, No. 71. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 620. 3) Zeitschr. f. ang. Mikrosk. 1895, 12.

Man digerirt die zerschnittene Wurst mit Alkohol von 50 Volumprocent auf dem Wasserbade, dampft die von Fett befreite Flüssigkeit auf wenige Tropfen ein und bringt in diese concentrirte Farbstofflösung etwas Wurst; Fleischfaser und Fettzelle nehmen jetzt den Farbstoff energisch an. Ausser mit Alkohol muss man die Wurst auch noch mit ammoniakalischem Wasser ausziehen, da manche Farbstoffe hierdurch besser in Lösung gehen als bei Anwendung von Alkohol. Uebergiesst man gefärbte Wurst mit 50 %igem Alkohol, so bleibt sie gefärbt (event. wird auch der Alkohol gefärbt); nicht künstlich gefärbte Wurst wird dabei entfärbt. Hiernach ist jede Wurst, die beim Uebergiessen mit 50 %igem Alkohol nach zweistündigem Stehen gefärbt bleibt, der künstlichen Färbung verdächtig und muss näher geprüft werden; Wurst, die dabei entfärbt wird, kann als ungefärbt angesehen werden. — Ueber das Verhalten der Fleischalbuminate gegen Anilinfarbstoffe giebt Marpmann eine in der Abhandlung einzusehende Zusammenstellung.

Die *Erkennung des Fleisches von „nüchternen" Kälbern in Brühwürsten* beruht auf dem Glykogengehalte desselben. Auch die anderen gewöhnlichen Fleischarten enthalten kleine Mengen Glykogen und Traubenzucker, aber nach Niebel's Untersuchungen nicht mehr als 0,204 der feuchten Waare, oder 1 % der entfetteten Trockensubstanz. Nur das Pferdefleisch enthält ebenfalls viel Glykogen. Zur Entscheidung, ob eine glykogenreiche Wurst Pferdefleisch oder „nüchternes" Kalbfleisch enthält, ist nach W. Niebel[1]) die Farbe der Wurst heranzuziehen; ist sie braunroth, so ist Pferdefleisch, ist sie hellroth oder blassroth, so ist „nüchternes" Kalbfleisch vorhanden. Die Bestimmung des Glykogens erfolgt nach dem Verfahren von Brücke[2]) oder bei Anwesenheit von Dextrin u. s. w. (bei Zusatz von Mehl oder Stärke zur Wurst) nach dem Verfahren von Landwehr[3]). Nach letzterem Verfahren wird die Wurst unter Zusatz von etwas Kalilauge mit Wasser ausgekocht, der Auszug neutralisirt, zum Sieden erhitzt und durch Zusatz von wenig neutralem Zinkacetat von Albumin befreit. Man filtrirt, wäscht das Filter mit heissem Wasser aus, erhitzt das Filtrat auf dem Wasserbade, versetzt es mit einer concentrirten Eisenchloridlösung und dann tropfenweise mit concentrirter Sodalösung, bis alles Eisen ausgefällt ist. Man filtrirt rasch, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser und löst ihn auf dem Wasserbade in concentrirter Essigsäure. Man kühlt die Lösung ab, versetzt sie mit concentrirter Salzsäure bis zur Gelbfärbung und giesst sie in Alkohol; das Glykogen scheidet sich dann als flockiger Niederschlag ab, der noch in bekannter Weise gereinigt wird.

*Conserven-Eiweiss*, welches zur Verfälschung von Wurstwaaren dienen soll, ist nach J. Drossbach[4]) eine dickliche, gelbliche, durchsichtige, von Eiweissgerinnsel getrübte, fast geschmack- und geruchlose, fadenziehende, schwach opalisirende Flüssigkeit, die Lackmus röthet und Curcuma (in Folge ihres Borsäuregehaltes) bräunt. Es ist eine Lösung von Eier-Eiweiss in wenig Wasser, die durch Borsäure haltbar gemacht ist; Traubenzucker, Glycerin, Benzoësäure und Salicylsäure waren nicht vorhanden. Beim Kochen der Wurst gerinnt das Conserven-Eiweiss und bildet ein Bindemittel für das Wurstfüllsel; es soll daher bei der Herstellung von Wurst aus minderwerthigem Fleisch benutzt werden, das sich allein zur Wurstbereitung nicht eignet. — Nach einer Ankündigung der Stuttgarter Conservensalzfabrik,

1) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1895, V, 130. 2) ebenda 1890, I, 188. 3) Ztschr. f. physiol. Chem. VIII, 165.
4) Forschungsber. Lebensm., Hyg. 1895, II, 173.

welche conservirtes flüssiges Eiweiss („Albumina") zum Preise von 1,80 Mk. für 5 kg anbietet, sollen von dem Präparate 80 g auf 10 Pfund Fleisch zugesetzt werden.

Untersuchungen über die *Zusammensetzung des Fleischextractes* führten König und Böhmer[1]) zu der Ansicht, dass Fleischextract überhaupt keinen Leim enthalte, dagegen nicht zu unterschätzende Mengen von Albumosen. Pepton ist im Fleischextract nicht, oder nur in sehr geringer Menge vorhanden, auch Amido- und Säureamid-Verbindungen sind in dem Präparate nur in sehr geringer Menge enthalten. Dagegen ist die Menge des Ammoniak-Stickstoffes nicht immer zu vernachlässigen. Der Hauptbestandtheil der Stickstoffverbindungen des Fleischextractes besteht aus Fleischbasen, neben diesen und den obigen Stickstoffverbindungen verbleibt nur eine geringe Menge organischer, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbarer Stickstoffverbindungen (vielleicht Inosinsäure, Harnsäure etc.). Was die *chemische Untersuchung des Fleischextractes* anlangt, so ziehen die Verf. folgende Schlüsse:

Die Fällung mit 80 %ig. Alkohol nach der alten Liebig'schen Vorschrift kann keinen Maassstab für die Art der Stickstoffverbindungen und für die Beschaffenheit des Fleischextractes abgeben. Zur Beurtheilung der Fleischextracte ist eine Bestimmung der Albumosen durch Aussalzen der wässrigen Lösungen mit Ammon-, beziehungsweise Zinksulfat unerlässlich. Hierbei wird die wässrige Lösung mit dem betreffenden festen Salze bis zur völligen Sättigung unter stetem Umrühren versetzt und der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung des Salzes ausgewaschen. Die Fällung mit Ammonsulfat wird zweckmässig wie üblich gewogen und die Menge der Albumosen durch Bestimmen und Abziehen des Ammonsulfats im gewogenen Rückstand berechnet. Der Niederschlag mit Zinksulfat kann direct zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl benutzt werden. Das Filtrat der Aussalzung wird durch die Biuret-Reaction, ev. nach Entfärben mit Thierkohle, mit Pepton geprüft. Verläuft die Reaction negativ, so sind Peptone nicht oder nur in zu vernachlässigender Menge vorhanden. Eine Bestimmung des Ammoniaks im Fleischextract — durch Destillation einer wässrigen Lösung mit gebrannter Magnesia — ist wünschenswerth. Hat sich das Fleischextract als frei von Pepton erwiesen, so kann der mit Phosphorwolframsäure erhaltene Niederschlag, d. h. der Stickstoff desselben, nach Abzug des Stickstoffs in Form von Leim + Albumosen + Ammoniak als auf Fleischbasen entfallend angesehen werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Fällung mit Phosphorwolframsäure, beziehentlich das Filtrat der ersten nach etwa 1 Tage erhaltenen Fällung, zur Ausscheidung aller fällbaren Basen genügend lange stehen bleiben muss (5—7 Tage). Die Differenz zwischen Gesammt-Stickstoff minus Stickstoff in Form von Leim + Albumosen + Fleischbasen + Ammoniak giebt einen Maassstab für die Menge der sonstigen im Fleischextract vorhandenen, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Stickstoffverbindungen.

Wie man sieht, weichen die Ansichten der Verfasser von denen Stutzer's nicht unerheblich ab, besonders in der Bedeutung des Leim- resp. Leimstickstoffgehaltes der Fleischextractes.

Die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung über die *Beschaffenheit einiger Fleischextracte* fasst A. Stutzer[2]) in folgender Weise zusammen:

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, Heft 5; Apoth. Ztg. 1895, 857.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 157.

Die Fleischextracte der Compagnie Liebig und der Compagnie Kemmerich sind nicht nur Genussmittel, sondern sie haben durch ihren Gehalt an Albumosen und Peptonen auch einen nicht unbeträchtlichen Nährwerth (bei den geringen jeweilig verwendbaren und zur Verwendung gelangenden Mengen? Red.), auf welchen bisher nicht genügend hingewiesen worden ist. Die Bovrilfabrikate besitzen nach A. Stutzer keineswegs den Nährwerth, den die Hersteller derselben in ihren Reclamen behaupten (nach der Etikette enthält 1 Th. Bovril fluid beef seasoned eine grössere Menge ernährender Bestandtheile, wie 50 Th. des Liebig'schen oder irgend eines anderen ähnlichen Fleischextractes, in Wirklichkeit enthält Bovril fluid beef seasoned nur halb so viel Pepton wie die Fleischextracte von Liebig und Kemmerich). Die Bovrilfabrikate enthalten Stoffe beigemengt, welche als minderwerthig betrachtet werden müssen (Kochsalz, Leim, Fleischpulver). Auch ist der Wassergehalt der extractförmigen Bovrilpräparate ein viel zu hoher.

Bei Betrachtung der *Analysen von Fleischextracten, Fleischpeptonen* u. s. w. kann man finden, dass ein Vergleich der stickstoffhaltigen Bestandtheile aus dem Grunde zur Unmöglichkeit wird, weil die verschiedenartigsten, zum Theil recht mangelhaften Methoden zur Trennung der Bestandtheile zur Anwendung gelangten. A. Stutzer[1]) empfiehlt daher, von Zeit zu Zeit neue Analysen, welche unter Verwendung der neuerdings wesentlich verbesserten Methoden nach einheitlichen Gesichtspuncten ausgeführt worden sind, zu veröffentlichen. Eine solche von dem jetzt in den Handel kommenden *Fleischpeptone der* Liebig's *extract of meat company*, welche dieses Fabrikat nach Vorschrift von Kemmerich herstellt, nachdem die Liebig- und die Kemmerich-Gesellschaft sich vereinigt haben, ist folgende:

Organische Substanz 58,20, Wasser 31,90, Salze 9,90, Stickstoffgehalt 9,87 %. In den Salzen: Kali 4,66, Phosphorsäure 2,74, Chlor 0,80 %. Von Stickstoff sind vorhanden in Form von: Albumosepepton 1,49, Pankreaspepton 3,70, Fleischbasen und Zersetzungsproducte des Fleisches, löslich in Alkohol 2,15, Fleischbasen und dergl. nicht löslich in Alkohol 0,93, unverändertes Eiweiss 0,13, Leim 1,13, Ammoniaksalze 0,34 %.

Zur *Analyse der in Fleischextracten und in Handelspeptonen vorkommenden stickstoffhaltigen Bestandtheile* hat A. Stutzer[2]) ein den neueren analytischen Erfahrungen entsprechendes Verfahren ausgearbeitet, welches in folgender Weise auszuführen ist: I. Bestimmung von Wasser, Asche, Chlornatrium, Gesammtstickstoff; II. Stickstoff in Form unveränderter Einweissstoffe, coagulirbarer Albumine und gemahlenem Fleisch; III. Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen; IV. Bestimmung des Leimstickstoffs; V. Stickstoff in Form alkohollöslicher Fleischbasen, sowie von Leucin, Tyrosin und anderen Zersetzungsproducten des Fleisches; VI. Behandlung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes; VII. Pankreas-Pepton; VIII. Albumose-Pepton; IX. Stickstoff in Form der in Alkohol unlöslichen Fleischbasen. Auf die Einzelheiten des Verfahrens an dieser Stelle näher einzugehen, verbietet der zur Verfügung stehende Raum.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, Heft 18. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, Heft 3 u. 5; Apoth. Ztg. 1895, 582 u. 856.

In zwei *Handelspeptonen* fand L. Hugounenq[1]) bis zu 32 % *Milchzucker*. Man weist diesen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung nach; das Phenyllactosazon ist in heissem Wasser löslich (Unterschied von Phenylglykosazon). Daneben führt man noch die Rübener'sche Probe auf Milchzucker aus. Man sättigt die verdünnte heisse Lösung des Zuckers mit Bleiacetat und fügt zur kochenden Flüssigkeit tropfenweise Ammoniak; es tritt zunächst Gelb-, dann Orange-, schliesslich Rothfärbung ein.

Zur *Unterscheidung von Milchzucker und Traubenzucker in verfälschten Peptonen* schlägt L. Ruizand[2]) folgenden Weg ein: 1. Man behandelt die wässerige Peptonlösung mit neutralem Kupferacetat; letzteres wird durch Dextrose reducirt, durch Lactose (Milchzucker) nicht verändert. Man erhitzt eine Lösung von 5 g Pepton in 45 cc Wasser mit 5 cc Salzsäure 2 Stunden im Wasserbade auf 70°; dadurch wird der Milchzucker in Dextrose und Galactose gespalten. Das Gemenge der Zuckerarten wird in bekannter Weise in die Osazone übergeführt und das Gemisch heiss filtrirt. Das sehr schwer lösliche Phenylglykosazon bleibt auf dem Filter zurück, das Phenylgalactosazon findet sich im Filtrate und scheidet sich beim Erkalten aus; es wird durch den Schmelzpunct (188—191°) identificirt.

Zur *Analyse von Fleischconserven* empfiehlt Rudolf Hefelmann[3]) folgende Verfahren:

1. Probenentnahme. Eine oder mehrere Büchsen werden in den Fülltrichter einer Fleischhackmaschine entleert. Nach Entleerung der Büchse wird sie zur Gewinnung des an den Wänden haftenden Fettes einige Minuten warm gestellt und das flüssige Fett in den Fülltrichter gegossen. Nach dreimaligem Durchgang durch die Hackmaschine wird die wurstartige Masse innig verrieben.

2. Trockensubstanz. In zwei flache Glasschälchen (8,5 cm Durchmesser) mit Glasrührstäbchen wägt man 5—7 g gemahlene Conserve, vertheilt sie in dünner Schicht in der Schaale und trocknet zunächst auf dem siedenden Wasserbade unter öfterem Andrücken und Zertheilen der Masse, bis dieselbe (nach 1 Stunde etwa) hart geworden ist. Dann wird im Trockenschranke bis 100° bis zur Gewichtsconstanz, welche nach 5 Stunden eintritt, getrocknet.

3. Fett. Man wägt in zwei etwa 6 cm lange und 1 cm lichtweite, beiderseits offene Kaliglasröhrchen (6—7 g schwer) 6—7 g der gemahlenen Conserve ein. Die Röhrchen lässt man in calibrirte Röhren von 2 cm lichter Weite und 40 cm Länge gleiten, deren Theilung 6 cm über dem zugeschmolzenen Ende beginnt. Man setzt 25 cc rauchende Salzsäure (spec. Gew. 1,19) hinzu und stellt die Röhren in ein kaltes Wasserbad, das schnell zum Sieden erhitzt wird. Die Eiweissstoffe lösen sich bei öfterem Schütteln zuerst mit violetter, dann mit dunkelbrauner Farbe völlig auf und das Fett scheidet sich in klaren Tropfen oder einer klaren Schicht ab. Die ganze Flüssigkeit muss von dem siedenden Wasser umspült sein; nach $^1/_2$ Stunde sind die Eiweissstoffe gelöst. Man setzt 20 cc kaltes Wasser hinzu, kühlt auf 30° ab, fügt 30 cc Aether hinzu, löst das Fett durch leichtes Neigen und Drehen des Rohres auf, lässt erkalten, füllt die Röhre bis zur obersten Marke mit Aether, verschliesst das Rohr mit einem Korkstopfen, mischt die Flüssig-

---

1) Rev. internat. fals. 1895, VIII, 135. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, I, 232. 3) Pharm. Centralh. 1895, 652.

keiten durch Hin- und Herfliessenlassen in wagerechter oder schwach geneigter Lage, lässt die Aetherfettlösung 2 Stunden absitzen, notirt deren Volumen, pipettirt 20 cc in ein tarirtes Becherglas, lässt den Aether auf dem Trockenschranke verdunsten und trocknet das Fett 1 Stunde bei 100 bis 110° im Trockenschranke.

4. Eiweiss. Nach Kjeldahl (etwa 1 g) mit Zusatz von 0,03 cc Quecksilber. Zur Zersetzung der Quecksilberammonium-Verbindungen wird 1 g stickstofffreier Zinkstaub vor der Destillation zugesetzt.

5. Asche. 4—5 g Conserven werden nach dem Trocknen mit kleiner Flamme verkohlt, die zerriebene Kohle mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt, die ausgelaugte Kohle nebst Filter verascht, die Salzlösung hinzugefügt, eingedampft und schwach geglüht.

6. Phosphorsäure. Durch Titration mit Uranacetatlösung.

7. Säuregrad des Fettes. Die getrocknete Conservenmasse wird zerrieben, quantitativ in einen 50 cc-Stöpselcylinder gebracht (Nachwischen mit etwas Filtrirpapier) und mit 50 cc neutralem Aether kräftig durchgeschüttelt. Nach 2 Stunden werden 25 cc Aetherfettlösung abgehoben und mit alkoholischem $^1/_{10}$-Normal-Alkali (Indicator: Phenolphthaleïn) titrirt.

Hefelmann theilt weiter die Ergebnisse der Untersuchung einer Anzahl *Fleischconserven* von Dr. Naumann in Dresden-Plauen mit.

Zur raschen *Prüfung von Hackfleisch auf schweflige Säure enthaltende Conservirungsmittel* bringt man nach H. Kämmerer[1]) eine Probe des Fleisches auf einen angefeuchteten Streifen Kaliumjodat-Stärkepapier und befeuchtet das Fleisch mit reiner Schwefelsäure (dieselbe muss frei von den Oxyden des Stickstoffs sein). Bei Gegenwart von schwefligsauren Salzen tritt starke Blaufärbung der Stärke in Folge der Bildung von Jodstärke auf; mit reinem Fleisch tritt höchstens nach einiger Zeit ganz schwache Blaufärbung ein. Gesalzenes Fleisch lässt sich auf diese Weise nicht prüfen, da die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Salzsäure aus dem Kaliumjodat auch Jod frei macht. Auch mit Salpeter versetzte Fleischsorten lassen sich so nicht prüfen, weil die im Salpeter enthaltenen Nitrite ebenfalls aus Kaliumjodat Jod frei machen. Viele Hackfleischproben lassen beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) sogleich den Geruch der schwefligen Säure erkennen. Im Mittel enthielten die Hackfleischproben 0,0512 g schweflige Säure und 0,1016 g Natriumsulfit in 100 g. Bei der Zubereitung der Fleischspeisen durch Backen wird die schweflige Säure nur theilweise zerstört. Ein Zusatz von 1 % Conservensalz macht sich weder durch den Geschmack noch durch den Geruch bemerkbar. Verf. untersuchte 24 Proben von Conservirungsmitteln, dieselben können in vier Gruppen eingetheilt werden: in solche, die 1. Kochsalz und Salpeter, 2. Natriumsulfit, 3. Borsäure oder Borax, 4. Borax und Natriumsulfit enthalten. Analysirt wurden:

Excelsior-Fleisch-Conserven-Salz (Meat Preserve); Meat Preserve Krystall, Rudolf Schmitt Wttb., Unterneubrunn i. Thür.; Meat Preserve Krystall von Emil Dresel, Berlin S., Dresdenerstrasse 70; Meat Preserve Krystall von Theod. Heydrich u. Co., Wittenberg (Bezirk Halle a. S.); Meat Preserve

1) Forschungsber., Lebensm. u. s. w. 1895, 257.

Krystall, vorzügl. Conservirungsmittel für Fleisch aller Art; Excelsior-Fleisch-Erhaltungskrystall von Theod. Heydrich u. Co.; Fleisch-Conserven-Salz (Meat Preserve) vorzügl. Conservirungsmittel für Fleisch; Conserven-Salz ohne nähere Bezeichnung; Dreifaches Dresdener Conserven-Salz von Heinr. Kühn u. Hultzsch in Dresden.

Zur *Bestimmung der schwefligen Säure* wird nach B. Fischer[1]) eine gewogene Menge des gehackten Fleisches unter Zusatz von Phosphorsäure im Dampf- und Kohlensäurestrome abdestillirt, wobei das Abflussrohr in überschüssige Jodlösung eintaucht. Nach Beendigung der Destillation wird die im Destillat enthaltene Schwefelsäure mit Baryumchlorit gefällt. Gefunden wurde bisher 0,05 bis 0,224 % schweflige Säure, entsprechend rund 2 bis 9 g Natriumsulfit auf 1 kg Fleisch. Nach dem Gutachten eines medicinischen Sachverständigen ist der Zusatz von Natriumsulfit zum Fleisch in gewissen Grenzen zur Zeit (weil in Breslau kein Schlachthof existirt) nicht zu beanstanden; als zulässigen Höchstgehalt nimmt derselbe 0,1 % $SO_2$ im gehackten Fleische an, darüber hinaus erklärt er das Fleisch für gesundheitsschädlich.

In der Schweiz ist die Einfuhr von *Fleisch, das mit Borsäure, Borax oder anderen Borpräparaten conservirt ist*, verboten worden[2]). — Neuerdings sind wiederholt Vergiftungen nach dem Genusse von amerikanischem Pökelfleisch beobachtet worden. Diese Fleischwaaren (Rindfleisch) sind mit Borsäure conservirt, welche die Fäulnisserscheinungen nicht wirklich verhindert, sondern nur verdeckt. Die Erkrankungen sind durch Fäulnissproducte verursacht worden, die sich trotz des Borsäurezusatzes gebildet hatten[3]).

Die Ergebnisse der *Untersuchung von Conservirungsmitteln und einer Farbe für Fleisch und Fleischwaaren* theilt Ed. Polenske[3]) mit:

1. Dreifaches Conservirungssalz von Carl Stern (Wien) besteht aus etwa 80 Theilen krystallisirtem Borax, 17 Theilen krystallisirter Borsäure und 3 Theilen Kochsalz.

2. Conservirungssalz aus der chemischen Fabrik von Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig-Sellerhausen besteht aus etwa 80 Theilen krystallisirtem schwefligsaurem Natron und 20 Theilen schwefelsaurem Natron nebst wenig kohlensaurem Natron.

3. Stare's Wurstsalz, enthält 60,2 krystall. Borsäure, 7,6 Natriumsalicylat, 12,8 Kaliumnitrat, 7,7 Natriumchlorid, 6,8 Rohrzucker, 5,0 % Feuchtigkeit.

4. Stare's Conservator, enthält 42,1 Chlornatrium, 32,2 krystall. Borax, 4,0 Rohrzucker und 0,6 Salicylsäure, 6,0 schweflige Säure, 7,9 Schwefelsäure, verbunden mit 6,4 % Natriumoxyd.

5. Stare's „Sanität" zur Pökelung, enthält 61,0 krystall. Borsäure, 7,5 Natriumsalicylat, 14,5 Kaliumnitrat, 7,1 Chlornatrium, 4,2 Rohrzucker, 6,0 % Feuchtigkeit.

6. Stabil (verbessertes Monopol) von A. Adamczyk, Berlin, enthält 79,6 Kaliumnitrat, 10,1 Chlornatrium, 9,0 Rohrzucker, 0,5 % Feuchtigkeit, Spuren von Kalk.

7. Probat von A. Adamczyk, Berlin, enthält 47,50 wasserfreies Natriumsulfit, 10,90 wasserfreies Natriumsulfat, 35,50 Chlornatrium, 4,50 Rohrzucker, 0,25 Eisenoxyd und Kalk, 10,0 % Feuchtigkeit.

---

1) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts d. Stadt Breslau 1893/94.
2) Ztschr. Nahr. Hyg. Waarenk. 1895, IX. 161. 3) Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt 1895, XII. 508 u. 548.

8. Fleischsaft (Roseline) von A. Adamczyk, Berlin, besteht aus einer Lösung von rothem Carminlack in ammoniakalischem Wasser.

Vor dem *Fleischconservirungsmittel „Treuenit“*, welches aus Natriumsulfat und Natriumsulfit besteht, warnte das Sächsische Ministerium des Innern [1]).

Das neue *Fleischconservirungsmittel „Carnolin“*, welches aus einer einprocentigen Lösung von Formaldehyd besteht, vermag nach Angaben von F. Fuchs und F. Schiff [2]) die Milchsäuregährung in hohem Grade aufzuhalten, beschleunigt aber die alkoholische Gährung.

*Meat-Preserve-Krystall* enthält nach B. Fischer [3]) 19,02 % schweflige Säure ($SO_2$), entsprechend 75 % krystallisirtem Natriumsulfit, $Na_2SO_3 + 7H_2O$, ausserdem Sulfate und Chloride. Neuerdings ist ein Muster als reines, 100 %ig. krystallisirtes Natriumsulfit erkannt worden. — *Excelsior, Conservirungssalz,* enthält 18,67 % schweflige Säure, entsprechend 73,5 % Natriumsulfit, ausserdem Sulfate und Chloride.

Zur *Conservirung von rohem Fleisch* [4]) wird nach dem Verfahren von Kathrein (D. R.-P. 77275) das frische Fleisch in einem Behälter aufgehängt und der Behälter luftleer gepumpt; dann lässt man in den Behälter siedend heisses Fett eintreten. Nach dem Festwerden des Fettes wird das Fleisch herausgenommen und in sterilisirten Rindsblasen aufbewahrt.

L. Wacker [5]) veröffentlicht ein *Fleisch-Conservirungsverfahren*, welches theils auf der Anwendung einer schwachen Lösung von Natriumpersulfat, theils auf der Ausschliessung aller in der Luft vorhandenen Keime beruht.

Bei *Herstellung von Fleischconserven für die französische Armee* dürfen weder Salz, noch Gemüse, noch Conservirungsmittel zugesetzt werden. Die Fleischbrühe muss fest und hellfarbig sein und darf sich erst bei 15° verflüssigen; die Conserven dürfen höchstens 20 % Fleischbrühe, Saft (jus) und Fett enthalten und müssen gut riechen und schmecken. Die Lieferanten haften zwei Jahre für ihre Waare. Die Büchsen müssen aus neuem Eisenblech angefertigt und mit Zinn, das nicht mehr als 4 % Blei enthält, verzinnt sein [6]).

v. Ziemssen [7]) weist auf die ganz hervorragenden Eigenschaften des *frisch ausgepressten Fleischsaftes* als Nährmittel für Kranke hin. Für solche Kranke, denen der Blutgeschmack des Fleischsaftes widersteht, lässt v. Ziemssen in der Conditorei ein Fleischsaft-Gefrorenes bereiten; dasselbe ist durch Zusatz von Cognac und Vanillezucker von so angenehmem Geschmack, dass die Kranken es sehr gern nehmen. Man kann in dieser Form 200 g Fleischsaft täglich ohne Schwierigkeit verabreichen.

*Bouillontafeln* hat Barillé [8]) untersucht. Die aus Fleisch und Hülsenfrüchten bereiteten Tabletten waren zwei Jahre lang in luftdicht verschlossenen Blechbüchsen aufbewahrt worden; die bakteriologische Untersuchung ergab die Gegenwart von Bakterien und Schimmelpilzen. Die mittlere Zusammensetzung der Tabletten war: 8,2 Wasser; 20,1 in Wasser lösliche Extractstoffe, davon 7,7 lösliche Salze, 7,6 Stickstoffsubstanz, 4,8 stickstofffreie Extractstoffe; 71,7 in Wasser unlösliche Stoffe, davon 1,6 unlösliche Salze, 60,2 Stickstoffsubstanz, 5,7 stickstofffreie Stoffe, 4,2 Fett, 1,02 lösliche Phosphorsäure, 0,604 % unlösliche Phosphorsäure.

Nach E. Vallin [9]) führt das *Fleisch von Kälbern,* die an

1) Drog. Ztg. 1895, 277. 2) Chem. Ztg. 1895, 456.
3) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts d. Stadt Breslau 1893/94.
4) Deutsch. Fleisch-Ztg. 1895, No. 46. 5) Chem. Ztg. 1893, 903.
6) Ber. pharm. Ges. 1895, 559. 7) Münch. med. Wochenschr. 1894, 1004. 8) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, II, 193.
9) Rev. d'hyg. 1895, XVII. 473.

Septicopyämie oder an Pneumoenterititis erkrankt waren, *Vergiftungen* herbei, nicht allein im rohen oder ungenügend gekochten Zustande durch Bakterienwirkung, sondern auch in gut durchgekochtem Zustande, da bei diesen Krankheiten Toxine entstehen, die durch Kochen nicht zerstört werden.

*Atropin- oder Fleischvergiftung;* von Brinkmann [1]).

Ueber ein *Ptomaïn des Seefischcadavers* berichtet J. Benysek [2]). Durch Aether wurde in saurer Lösung ein Ptomaïn ausgezogen, das in seinen physiologischen Wirkungen an Brieger's Mitylotoxin erinnerte.

*Beitrag zur Fischgiftfrage; Bacillus piscicidus agilis, ein für Fische pathogener Mikroorganismus;* von N. O. Sieber-Schumow [3]).

Den *Phosphorgehalt der Austern* haben A. Chatin und A. Müntz [4]) bestimmt. In 100 Th. Trockensubstanz des Fleisches wurden gefunden: bei der französischen Auster 1,836 Theile, bei der portugiesischen Auster 2,082 Theile Phosphorsäure. Eine portugiesische Auster mittlerer Grösse enthält 0,032 g, eine französische Auster 0,02 g Phosphorsäure. Der Phosphor ist im Austerfleische in organischer Verbindung enthalten; daneben ist auch Eisen vorhanden. In den Austerschalen ist Tricalciumphosphat enthalten.

## Conserven.

*Chemische Streifzüge durch das Conservengebiet unter besonderer Berücksichtigung von Conserven für Massenverpflegung;* von L. Bernegau [5]). Verf. bespricht in dieser sehr beachtenswerthen Abhandlung, auf welche näher einzugehen der Raum nicht gestattet, ausführlich die Dauerzwiebacke, die Suppentafeln und Suppenconserven, die Fleischconserven, wobei er neue Verfahren zur Herstellung von Büchsenconserven, Fassconserven und Fleischpulver angiebt, die Fleischgemüseconserven, insbesondere die Sauerkraut-Wurstconserven und die russische Kohlsuppe, ferner die Dörrgemüse, die Gemüseconserven in Büchsen, wobei er ausführlich auf die Kupferung der grünen Conserven eingeht, das Dörrobst, die Conservirung der Früchte in Zucker und die Marmeladen und Gelées. Die Abhandlung enthält viele neue Verfahren und Gedanken, sowie zahlreiche Tabellen.

*Gemüse; Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus.* Beschreibung der Gemüse; von A. Vogl und T. F. Hanausek [6]).

Ueber den *gegenwärtigen Stand der Erfahrungen mit Dauerwaaren;* von H. Weigmann [7]).

---

1) Zeitschr. f. Medizinalbeamte 1895, 497. 2) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. u. s. w. 1895, 251. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 193, 209. 225. 241; Chem. Ztg. 1895, Rep. 88; Apoth. Ztg. 1895, 336.
4) Compt. rend. 1895, 1095. 5) Apoth. Ztg. 1895, 508. 524. 558 u. 615. 6) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. u. s. w. 1895, Heft 13 u. 14.
7) Chem. Ztg. 1895, 486.

A. Tschirch[1]) hält die von ihm festgesetzte Grenzzahl für den *zulässigen Kupfergehalt der Conserven* (0,05 g metallisches Kupfer in 1 kg Conserven) aufrecht, und theilt mit, dass das italienische, das St. Gallener und das Baseler Nahrungsmittelgesetz sogar 0,1 g Kupfer in 1 kg Obst- und Gemüseconserven zulassen. (In Frankreich ist das Kupfern der Conserven überhaupt erlaubt.)

Das *Kupfern grüner Conserven in rechtlicher Beziehung.* E. Utescher[2]) legt ausführlich dar, dass die Ergebnisse der Untersuchungen von Tschirch und Lehmann sowie die Resolution der bayerischen Chemiker u. s. w. den chemischen Sachverständigen nicht davon entbinden, den Wortlaut des für das Kupfern der Conserven in Betracht kommenden Gesetzes vom 5. Juli 1887, „betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln etc.“ zu beachten. Darnach ist jedes Kupfern grüner Conserven in Deutschland verboten.

*Hygienische Studien über Kupfer* veröffentlichte K. B. Lehmann[3]). Derselbe bespricht zunächst die Methoden zur *Bestimmung kleiner Kupfermengen* in organischen Substanzen. Zur Zerstörung der letzteren wird der zu untersuchende Stoff unter Zusatz kleiner Mengen concentr. Schwefelsäure verkohlt und die Kohle allmählich in eine schmelzende Mischung von Soda und Salpeter eingetragen. Aus der Aschenlösung wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Meist wurde das Kupfer colorimetrisch mit Ammoniak (bei Mengen von 0,2—1 mg) oder mit Ferrocyankalium (bei Mengen von 0,02—0,2 mg) bestimmt; die elektrolytische Bestimmung wurde nur selten angewandt. Die Bestimmung des Kupfers als Kupferoxyd durch Fällen mit Natronhydrat giebt zu hohe Werthe; dagegen wurden nach dem Verfahren von de Haën (Titriren mit Jodkalium) gute Ergebnisse erhalten. — Der zweite Theil der Abhandlung enthält eine ausführliche Zusammenstellung über den *Kupfergehalt der Nahrungs- und Genussmittel,* sowohl in natürlichem Zustande als auch nach künstlichen Zusätzen (durch die Zubereitung u. s. w. in kupfernen Gefässen, und aus anderen Ursachen). — Der dritte Theil der Arbeit behandelt die Frage: *Welche Kupfermengen können durch Nahrungsmittel dem Menschen unbemerkt zugeführt werden?* Die geringste Menge Kupfer, die sich bei den verschiedenen Nahrungs- und Genussmitteln durch den Geschmack erkennbar oder die Speisen ungeniessbar macht, ist sehr schwankend. Bouillon mit 58 mg Kupfer im Liter schmeckt adstringirend und ist deutlich grün. Branntwein wird erst bei 160 mg Kupfer im Liter ungeniessbar. Durch die Nahrung nimmt der Mensch durchschnittlich täglich über 20 mg Kupfer auf; beim Genuss von Conserven, von Speisen, die in kupfernen Gefässen zubereitet worden sind,

1) Schweiz. Woch. f. Ch. u. Pharm. 1895, 113. 2) Pharm. Centralh. 1895, 87. 3) Arch. f. Hyg. 1895, 1. 18. 72.

kann die Menge des täglich vom Menschen aufgenommenen Kupfers bis zu 304 mg steigen. Es erscheint jedoch unmöglich, eine solche Kost zu geniessen. Nach Lehmann's Versuchen wären nicht viel über 120, höchstens etwa 200 mg Cu in der Nahrung geniessbar, ohne dass es der Betreffende sofort oder bald nachher merkt.

Niederstadt[1]) empfiehlt bei *Bestimmung des Zinkgehalts in Apfelschnitten* die Zerstörung der organischen Substanz durch Verbrennung; Verluste an Zink sollen hierbei nicht eintreten.

40 g klein geschnittene Aepfel werden in einer Platinschale verkohlt, die Kohle im Mörser verrieben, mit Salzsäure ausgezogen, mit Kaliumchlorat oxydirt, Schwefelwasserstoff eingeleitet (zur Prüfung auf Blei und Kupfer), wieder mit Kaliumchlorat oxydirt, mit Ammoniumsulfid Zink und Eisen gefällt, die Schwefelmetalle in Salzsäure gelöst, mit Kaliumchlorat oxydirt, mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit Essigsäure angesäuert, und das Eisen mit Natriumacetat gefällt. Aus der essigsauren Lösung wird das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelzink in Salzsäure gelöst, mit Natriumcarbonat gefällt und geglüht Nicht alle Aepfelscheiben einer Sendung sind zinkhaltig, sondern nur die, welche auf der Hürde lagen. Verf. fand niemals mehr als 0,06 bis 0,07 g Zink in 100 g Aepfeln; ein absichtlicher Zusatz von Zinksalzen findet nicht statt.

L. Legler[2]) verfährt ähnlich wie Niederstadt:

50 g Aepfelschnitte werden in einer Porzellanschale verkohlt, die Kohle zerrieben, mit Salzsäure ausgekocht, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und in einem gemessenen Antheil nach Zusatz von Essigsäure das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt. Bei Versuchen, die nicht die höchste Genauigkeit erfordern, wird die Kohle nicht entfernt, sondern die Flüssigkeit sammt Kohle nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt, abfiltrirt und weiter verfahren wie vorher. Das Gewicht des Niederschlags wird bestimmt und sein Volumen unter Annahme des specifischen Gewichts 1,5 berechnet; meist beträgt es etwa 3 cc.

Verf. fand in 3 Proben 30—40, in 1 Probe 20—30, in 6 Proben 10—20, in 14 Proben 5—10, in 11 Proben 1—5, in 4 Proben unter 1 mg Zink in 100 g Aepfeln; 16 Proben waren frei von Zink.

Zur *quantitativen Bestimmung des Zinks in Aepfelschnitten (Ringäpfeln)* bringt P. Soltsien[3]) eine fein gewiegte Durchschnittsprobe von mindestens 30 g in ein für diesen Zweck besonders construirtes Kugelplatinrohr, dessen abwärts gezogenes, verjüngtes Ende durch den durchlochten Deckel einer tiefen Platinschale führt, in der sich Salpetersäure befindet. Die Aepfel werden in einem kräftigen Sauerstoffstrom verbrannt, wobei die Regulirung der Wärmequelle eine wichtige Rolle spielt. Die entweichende Kohlensäure und die etwa mit übergehenden empyreumatischen Dämpfe durchstreichen die Salpetersäure der Platinschale. Um Verflüchtigung von zu viel empyreumatischen Stoffen zu vermeiden, werden die erst entstehenden Verbrennungsgase in

1) Chem. Ztg. 1895, 1757; Pharm. Centralh. 1895, 565; Apoth. Ztg. 1895, 658; Pharm. Ztg. 1895, 618. 2) Chem. Ztg. 1895, 1763.
3) Pharm. Ztg. 1895, 228.

einer zweiten Kugel in einem Sauerstoffstrom von entgegengesetzter Richtung besonders verbrannt und die dann etwa noch unverbrannten Gase werden durch die Salpetersäure absorbirt. Letztere wird nach Beendigung des Versuches ammoniakalisch gemacht, zur Trockne gedampft und geglüht. Sodann wird Schale und Rohr mit Salzsäure ausgespült und im sauren Auszuge das Zink bestimmt.

Heckmann [1]) fand in 1 kg Aepfelschnitte 145 bis 233,6 mg Zink; von 11 Proben waren 6 zinkhaltig. Derselbe befolgte bei der *Bestimmung des Zinks* ein dem von Hefelmann angegebenen ähnliches Verfahren:

100 g Aepfelschnitte werden mit Wasser mehrere Stunden zu einem Brei zerkocht; dann wird in üblicher Weise die organische Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt, filtrirt, und das Filtrat nach dem Abstumpfen der Säure mit Soda mit Schwefelammonium versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, in concentrirter Salzsäure gelöst, eventuell filtrirt, und das Filtrat mit etwas Kaliumchlorat eingedampft, um etwa noch vorhandene geringe Mengen organischer Substanz völlig zu zerstören. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Schwefelzink wird nach dem Trocknen in dem Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Die organische Substanz muss vollständig zerstört werden, weil sonst kleine Mengen Zink nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden können.

Auch in Rotterdam wurden *Aepfelschnitte zinkhaltig* (0,06 %) gefunden [2]); ferner wurden zinkhaltige Aepfel von Seyda und Woy [3]), J. Uhl [4]), Huggenberg [5]), H. Stein [6]) beobachtet.

Nach Mittheilung der Gesundheits-Commission zu Christiania sind im Jahre 1894 von 60 Proben amerikanischer Aepfelschnitte 10 Proben zinkfrei befunden worden; die übrigen 50 Proben enthielten 0,002 bis 0,256 % Zink [7]).

Die Hamburger Handelskammer, ferner Zimmermann sowie Schmitt haben sich dahin ausgesprochen, dass der geringe Zinkgehalt der amerikanischen Aepfelschnitte unmöglich zu Gesundheitsstörungen führen könne. Schmitt fand in einer Probe 0,16 % Zink, entsprechend 0,20 % Zinkoxyd; er ist der Ansicht, der Zinkgehalt könne ein natürlicher sein, da Pflanzen erwiesenermaassen Zink aus dem Boden aufnehmen können [8]).

Kupferhaltige Essiggurken (0,09 % Kupfer) fand Neumann Wender [9]).

Den *Zinngehalt eingemachter Blaubeeren* fand C. P. Worcester in 11 Zinnbüchsen zu 0,066—0,270 g Zinn.

Die *Untersuchung verschiedener Conserven und Conservirungsmittel* hat M. Mansfeld [10]) ausgeführt und zwar: a. Erbsensuppenconserven; — b. Kindermehle Löhr, Herzig, Pfeifer, Hafergerstenmehl Pfeifer, Kinderzwieback Schness und eigenes Fabrikat, in der Weise erhalten, dass ein Gemenge von Weizenmehl, Aleuronat, Zucker, Milch und Nährsalzen einem schwachen

1) Chem. Ztg. 1892, 216. 2) ebenda 16. 3) ebenda 427. 4) ebenda 263. 5) ebenda 36. 6) ebenda 785. 7) Nordisk farmac. Tidskrift 1895, 391. 8) Drog. Ztg. 1895, 211; Pharm. Ztg. 1895, 7. 9) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. u. s. w. 1895, 66. 10) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1895, 703.

Dampfdruck ausgesetzt, dann mit Malzauszug diastatisirt wurde; der dünnflüssige Brei wurde im Vacuum vollkommen getrocknet. — c. Eiweisssurrogat; dasselbe wird den Zuckerbäckern als Ersatz für das Hühnereiweiss empfohlen, entspricht aber nicht seinem Zwecke, da es nur 0,58 % Stickstoffsubstanz (Hühnereiweiss 12,67 %) enthielt; — d. Conservirungsmittel.

Zur *Untersuchung von Nüssen auf einen durch Schwefeln erhaltenen Gehalt von schwefliger Säure* wurden von B. Fischer[1]) die gewogenen Kerne mit phosphorsäurehaltigem Wasser übergossen und im Dampf- und Kohlensäurestrom destillirt, das Destillat in Jodlösung aufgefangen und die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch als Baryumsulfat bestimmt. Gefunden wurden in den Kernen Mengen von 0,0024—0,047 %; nach medicinischem Gutachten wurde 0,01 % als erlaubte Grenze angesehen.

Die *Zusammensetzung von Bohnenconserven (Dörrbohnen)* theilte H. Spindler[2]) mit.

Die Ergebnisse der *Untersuchung von Dörrgemüsen* aus der Fabrik von C. Seidel & Co. in Münsterberg (Schlesien) veröffentlichte M. Holz[3]).

*Untersuchung von Conserven* („Erbsensuppe“ und eine „Einbrennsuppe“ von der I. Wiener Conservenfabrik); von M. und A. Jolles[4]). Eine Rübenconserve und eine Zwiebelconserve enthielten Blei, das von dem an Blei sehr reichen Metallverschlusse herrührte.

Von 43 Proben grüner *amerikanischer Erbsenconserven* fand H. W. Wiley[5]) 29 kupferhaltig (bis zu 75 mg im kg), von 36 Proben grüner *französischer Erbsenconserven* waren 35 kupferhaltig (bis über 100 mg im kg) und 1 zinkhaltig. Das Zinn der Conservenbüchsen enthielt bis zu 12 % Blei, das Löthmetall bis zu 50 % Blei. Eine Anzahl Conserven aus Bordeaux war in Glasflaschen eingekocht, die mit einem bleihaltigen Verschluss versehen waren. Mit Ausnahme einer Probe enthielten diese Conserven sämmtlich Salicylsäure und Kupfer; in drei Proben wurden pro Kilo Conserve 15,6, 35,2 und 46 mg Blei gefunden.

Zwei *Conservirungsmittel für Bierbrauereien*, als „Desinfectionssalz“ bezeichnet, erwiesen sich nach A. Schmid[6]) als Fluorwasserstoff-Fluorammonium von verschiedener Reinheit (s. auch unter Bier und Wein, Fluornachweis).

Ueber Fleischconserven und Fleischconservirungsmittel siehe unter „Fleisch und Fleischwaaren“; über Milchconserven und Milchconservirungsmittel unter „Milch“.

## Mehl. Brod. Backwaaren.

Die Beobachtung, dass frische Gelatine unter dem Polarisationsmikroskop isotrop erscheint, durch Indielängeziehen aber

1) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts. d. Stadt Breslau 1893/94.
2) Zeitsch. f. Nahr., Hyg., Waarenk. 1895, 136. 3) Apoth. Ztg. 1895, 179. 4) Chem. Ztg. 1895, 428. 5) Report of the Secretary of Agric. 1893, Washington 1894, 192. 6) Chem. Ztg. 1895, 1385.

anisotrop wird, giebt eine Erklärung für das Verhalten der pflanzlichen Membranen und der Stärkekörner und veranlasste Karl Müller[1]) Untersuchungen vorzunehmen zu dem Zweck, *Unterschiedsmerkmale für Weizen- und Roggenstärke* dadurch zu finden, die vielleicht durch verschiedene Dichtigkeits- und Spannungsverhältnisse bedingt sein konnten. Dies gelang allerdings nicht. Beide geben bei Einschiebung eines entsprechend starken Gipsblättchens nur so schwache Unterschiede zwischen roth und violett und roth und orange, weil die Schicht, durch welche die Lichtstrahlen fallen müssen, sehr dünn ist, dass sie zu Unterscheidungsmerkmalen nicht dienen können. Anders ist es mit Kartoffelstärke. Diese giebt einen Farbenwechsel von roth bis blau bez. grün und von orange in gelb und weiss. Hierdurch unterscheidet sich diese auch wesentlich von Marantastärke und Maisstärke von Reisstärke, welch' letztere fast keine optische Reaction giebt. Durchgängig scheinen die Stärkearten aller Zingiberaceenrhizome ausserordentlich kräftig optisch zu reagiren.

Die von Vedrödi (s. Jahresber. 1893) in Vorschlag gebrachte Art der *Nummerirung der Mehle nach ihrem Aschengehalt* kann unter Umständen sehr nachtheilig sein für Mühlen, die mit Mühlensteinen arbeiten. S. Cerkez[2]) schlägt daher eine andere Art des Nummerirens vor, welche auf dem Oelgehalte des Mehles begründet ist, da eine Mehlsorte um so geringwerthiger ist, eine je grössere Menge Oel sie enthält. Unter Beibehaltung der Scala von Vedrödi werden auf Grund der Analysenergebnisse folgende Grenzwerthe für die einzelnen Nummern aufgestellt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| No. | 0 | von | 0,60 | bis | 0,95 |
| „ | 1 | „ | 0,96 | „ | 1,05 |
| „ | 2 | „ | 1,06 | „ | 1,15 |
| „ | 3 | „ | 1,16 | „ | 1,25 |
| „ | 4 | „ | 1,26 | „ | 1,45 |
| „ | 5 | „ | 1,46 | „ | 1,62 |
| „ | 6 | „ | 1,63 | „ | 1,84 |
| „ | 7 | „ | 1,85 | „ | 2,50 |
| „ | 8 | „ | 2,51 | „ | 3,45. |

Nach dieser Methode wird durch die Nummer die Mehlfeinheit genau angegeben, gleichviel ob die Mühlen mit Mühlsteinen oder Stahlwalzen arbeiten. Die Fettbestimmung wird leicht auf folgende Weise ausgeführt. 5 g Mehl werden mit 25 cc Aether in einem Probirglas durchgeschüttelt und kurze Zeit der Ruhe überlassen, bis sich das Mehl vollständig gesetzt hat. Von der klaren Lösung werden 5 cc abpipettirt und nach dem Verdunsten des Aethers wägt man das zurückbleibende Oel. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse sollen mit den nach dem Soxhletschen Verfahren erzielten übereinstimmen. Aus den angeführten Tabellen ist ferner zu entnehmen, dass der Wassergehalt um so kleiner ist, je geringwerthiger eine Mehlsorte ist.

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895.
2) Zeitschr. angew. Chem. 1895, 663.

Eine neue Methode zur *quantitativen Bestimmung der Stärke im Mehl u. s. w.* gründen M. Dennstedt und F. Voigtländer[1]) darauf, dass die Tiefe der in einer Stärkelösung durch Jod hervorgerufenen Blaufärbung der Stärkemenge direct proportional ist. Etwaige störende Einflüsse, welche durch die Temperatur und die Gegenwart verschiedener Salze bedingt sind, umgeht man durch Verwendung von dest. Wasser zur Herstellung der Lösungen und Innehalten gleicher Temperaturen. Kocht man wenig Stärke kurze Zeit in viel Wasser, so ist in der Flüssigkeit die Stärkegranulose so fein vertheilt, dass sie sich wie eine Lösung verhält, während die leeren Hüllen (Stärkecellulose) zu Boden sinken, welche zwar auch durch Jod gefärbt werden, allein erst beim Kochen unter Druck in Lösung gehen. Man ist daher in der Lage, das Verhältniss der Stärkegranulose und der Stärkecellulose nach der colorimetrischen Methode zu bestimmen und betrug dasselbe für Weizenstärke im Mittel 90,5 : 100. Für die Herstellung der Lösungen von bekanntem Gehalt wendet man eine möglichst reine Stärke derselben Art an. Nachdem man sich durch mikroskopische Prüfung von der Reinheit der als Norm dienenden Stärke überzeugt hat, bestimmt man Feuchtigkeit, Asche, Proteïn und Fett und nimmt die Differenz als reine Stärke an. Von dieser Stärke wägt man eine 0,5 g reiner Stärke genau entsprechende Menge ab und löst dieselbe mit 1 Liter Wasser durch lebhaftes Kochen in einem 2 Literkolben. Nach dem Kochen kühlt man ab, füllt in einem Messcylinder genau auf 1 Liter auf, lässt die Stärkecellulose sich absetzen und misst von der überstehenden Flüssigkeit in einer Reihe von in ½ cm getheilte 100 cc Mischcylinder je 5 cc ab. In jeden Cylinder giebt man dann einen Tropfen einer etwa 2 %igen Jodjodkaliumlösung und füllt dann auf 100 cc auf. Der Jodzusatz muss so abgemessen sein, dass ein mittelhelles Blau entsteht und stellt man die Cylinder am besten auf eine weisse Unterlage. Da es nun leichter ist, eine Farbe zwischen eine hellere und eine dunklere einzustellen, so ist es zweckmässig in etwa 3—4 Cylinder 4,9 und in die gleiche Zahl 5,1 cc Stärkelösung zu geben und von den ersteren den hellsten und von den letzteren den dunkelsten zu nehmen und zwischen diesen beiden die zu untersuchende Lösung einzustellen. Will man nun in einem Mehl oder dergl. den Stärkegehalt quantitativ bestimmen, so stellt man sich zunächst in der angegebenen Weise die Lösung her und nimmt den Durchschnitt aus einer grösseren Zahl von Bestimmungen. Geringe Mehle geben, in der beschriebenen Weise behandelt, keine Blau- sondern eine Violettfärbung. Um auch hier ein genaues Einstellen zu ermöglichen, rührt man die abgewogene Mehlmenge mit wenig Alkohol an und lässt kurze Zeit stehen. Nach dem Auswaschen auf einem vollkommen stärkefreien Filter mit Alkohol, dann ebenso mit Aether und dann nochmals mit Alkohol, giebt man Filter

---

1) Forschungsber. Lebensm. Hyg. u. s. w. 1895, 173.

mit Mehl in den Kolben und verfährt in der angegebenen Weise. Zur Erzielung genauer Ergebnisse ist es nöthig die Lösung stets frisch zu bereiten.

Für die *Beurtheilung der Mahlproducte* ist die Methode des Pekarisirens d. h. Herstellen einer glatten Mehloberfläche und die Bestimmung der Asche nach M. Dennstedt und F. Voigtländer[1]) eine gänzlich unzuverlässige, da die Cellulose sowohl, welche in den meisten Fällen das Aussehen des Mehles bedingt, wie auch die Asche im Mehle keine Bestandtheile sind, die an sich den Preis beeinflussen, weil ihr Vorhandensein oder Fehlen ihre Anwendung nicht wesentlich hindert oder befördert. Ebenso wenig vermögen der Fettgehalt und der Stickstoff bezw. das daraus berechnete Rohproteïn einen Anhalt für die Beurtheilung der Mehle zu geben, da einestheils der Fettgehalt ein nebensächlicher Bestandtheil ist, andererseits der Nährwerth der Albuminate und der Nichteiweissverbindungen ein sehr verschiedener ist. Es kommen daher nur noch die stickstofffreien Extractstoffe, die zuckerbildenden Kohlenhydrate und die Stärke in Frage, welche in bekannter Weise ermittelt werden. Da auch die Bestimmung der zuckerbildenden Kohlenhydrate nicht ganz fehlerfrei ist, so erscheint dem Verf. für den gedachten Zweck eine directe Bestimmung der Stärke auf colorimetrischem Wege am geeignetsten. Aus den übersichtlich zusammengestellten Ergebnissen der Untersuchung lässt sich thatsächlich erkennen, dass der Preis der für den menschlichen Genuss bestimmten Mehle fast genau mit ihrem Gehalt an Stärke parallel läuft, während bei den Futtermehlen sich der Preis nicht nach der Stärke richtet, sondern nach der Menge der zuckerbildenden Kohlenhydrate.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Farbstoffaufnahme verschiedener organischer Körper (Wolle, Seide etc.) hat E. Vinassa[2]) folgende modificirte Methode zum *mikroskopischen Nachweis von Mehlverfälschungen* ausgearbeitet, die auch quantitative Resultate giebt.

2 g einer vorher gut gemischten Probe des Mehles werden mit 5 cc Chlorwasserstoffsäure in einer Porcellanschale sorgfältig gemischt, unter stetem Umrühren 100 cc Wasser zugesetzt und schliesslich 10 Minuten gekocht. Abgekühlt wird der Inhalt der Schale in einen Glascylinder gegossen und absetzen gelassen. Die Trennung der Flüssigkeit von den Mehlpartikeln nimmt man am besten mit Hülfe der Gerber'schen Centrifuge vor, giesst die fast klare Flüssigkeit vorsichtig ab, neutralisirt den Rückstand und corrigirt eine etwaige alkalische Reaction durch Zusatz einer Spur von Essigsäure. Der Cylinder wird hierauf mit einer $1^1/_2$—2 $^0/_0$ig. Lösung von krystallisirtem Anilingrün angefüllt, wenig erwärmt, wiederum centrifugirt und die Flüssigkeit filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter wird mit einer warmen, ca. 1 $^0/_0$ig. Lösung von Rubinroth behandelt und mit destillirtem Wasser gewaschen. Unter dem Mikroskop werden sich jetzt alle verhärteten Zellen grün, die Stärkezellmembranen roth erweisen und, da die ersteren charakteristisch für die etwa stattgehabte Verfälschung sind, werden sie leicht An-

1) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1895, 228.
2) Bollet. chimic. farm. 1895, 292.

haltspuncte für eine quantitative Schätzung derselben bilden. Zu bemerken ist noch, dass die Haare, besonders bei schräger Beleuchtung von zwei schwarzen Linien begrenzt erscheinen und dass quadratförmig getheilte Objectträger die Arbeit sehr erleichtern.

Zur *Aufsuchung von Mineralsubstanzen im Mehl* giebt Rondelet[1]) ein wenig Mehl auf ein Objectglas, setzt ein oder zwei Tropfen einer Mischung aus einer wässrigen Anilinlösung und einer alkoholischen Fuchsinlösung, eine gleiche Menge Jodtinctur und zuletzt destillirtes Wasser hinzu, worauf mit einem grossen Deckglase bedeckt und unter dem Mikroskope untersucht wird. Unter der Einwirkung des Fuchsins und des Jods wird die Cellulose bräunlichroth, die Stärkekörnchen werden schwarz. Die Mineralsubstanz ist gelblich, ebenso der Boden des Präparats; bei Zusatz eines Tropfen Wassers wird das Präparat klar und die Krystalle erscheinen in ihrer normalen Färbung, sich scharf von den Elementen dss Mehles unterscheidend. Man erkennt auf diese Weise in weniger als fünf Minuten, ob ein Mehl Gyps, Baryumsulfat etc. enthält. Dieses Verfahren kann auch zur Aufsuchung von Mineralkörpern in Bierhefe verwendet werden.

Der *Nachweis selbst sehr geringer Mengen von Mutterkorn im Mehl und Brod* gelingt nach eingehenden Versuchen von M. Gruber[2]) einfach, schnell und sicher auf mikroskopischem Wege nach folgendem Verfahren:

Einige Milligramm des Mehles oder einige Brotkrümchen werden in einigen Tropfen Wasser auf dem Objectträger vertheilt, dann wird ein Deckgläschen aufgelegt und über der Flamme bis zum Aufkochen erhitzt. Alsbald ist die Stärke genügend verquollen, um eine ungestörte Betrachtung der Formelemente zu gestatten. Sollte sich zeigen, dass die Verquellung noch nicht weit genug gegangen ist, was vorkommen kann, wenn man einmal eine etwas grössere Menge Mehl genommen hat, so lässt man am Rande des Deckglases noch ein paar Tropfen Wasser zutreten und kocht zum zweitenmale auf. Im verkleisterten Mehle müssen dann die Trümmer des Mutterkornes von Jedem, der in mikroskopischen Beobachtungen nur einigermaassen geübt ist und sich das Bild des Mutterkorngewebes eingeprägt hat, mit Leichtigkeit gefunden werden. Bei geringem Mutterkorngehalt des Untersuchungsobjektes kommt man am schnellsten zum Ziele, wenn man das Präparat zunächst bei 100—120 facher Vergrösserung durchmustert. Die Mutterkornpartikelchen fallen hierbei durch ihre starke Lichtbrechung (Folge ihres Fettgehaltes), durch ihre Färbung (dunkelviolett bei den Rindentheilen, grünlichgelb bei den Marktheilen) und durch ihre eigenthümlich gekerbte Contour auf. Findet man derartig aussehende verdächtige Theilchen, so untersucht man sie bei 300—400 facher Vergrösserung genauer.

Gruber stellte sich ferner eine grössere Anzahl von Mischungen mit bekanntem Gehalte an Mutterkorn her und entnahm dann mit Hülfe eines kleinen Löffelchens annähernd gleiche Mengen der Gemische zur Untersuchung. Er fand so bei einem Gehalt von 5, 4, 3 % in jedem Gesichtsfelde zahlreiche Trümmer. Bei einem Gehalte von 2 % waren in jedem Präparat 20—30 Mutterkorntheilchen zu finden, bei 1 % 10—15, bei 0,5 % 5—6, bei 0,2 %

1) Rev. internat. falsif. VIII, 84, XV, 1. 2) Archiv für Hygiene XXIV, 228.

3—4, bei 0,1 % 1—2. Erst bei einem Gehalt von nur 0,05 % war nicht mehr in jedem, sondern durchschnittlich nur in jedem 2. Präparate ein sicher als solches erkennbares Bruchstück des Mutterkorns zu finden.

Zur *spectroskopischen Kenntniss der Mutterkorn-Farbstoffe;* von A. Mjöen[1]). Ohne auf die Arbeit an dieser Stelle ausführlicher eingehen zu können, sei an dieser Stelle nur erwähnt, dass die spectroskopische Untersuchung von Mutterkorn durch Anwendung alkalischer Lösung etwa doppelt so empfindlich ist, als in saurer Lösung. Die vollständige Extraction aller Farbstoffe des Mutterkorns ist nicht leicht; man bewirkt sie am besten durch wiederholtes Schütteln des Mutterkorns mit Aether, den man mit Schwefelsäure angesäuert hat. Sobald nichts mehr durch Aether aufgenommen wird, wird der noch zurückgehaltene Farbstoff durch Behandlung des Mutterkorns mit alkoholischem Ammoniak entzogen. Schliesslich vereinigt man diesen alkoholischen Auszug mit der ammoniakalischen Ausschüttelung des Aetherauszuges.

C. Hartwich hat vor einiger Zeit (Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, 369) angegeben, das Spectrum der concentrirten alkalischen Lösung des Sclererythrins zeige Absorption über *D* hinaus und bei Verdünnung der Lösung werde die Absorption allmählich schwächer, ohne dass ein Band erscheint. Hartwich benutzte damals die wässerige Lösung, die er vom ausgeschüttelten Aether getrennt hatte. Diese Lösung trübt sich sehr schnell und eignet sich dann nicht besonders zur spectroskopischen Untersuchung. Besser ist es, die wässerige Lösung unter der Aetherdecke zu untersuchen, sie bleibt viel länger klar; man sieht dann, dass die Absorption keine gleichmässige ist, sondern dass Bänder vorhanden sind. Am deutlichsten und mit dem der wässerigen Lösung identisch, erhielt Hartwich[2]) das Spectrum, wenn er einen sauren Alkoholauszug des Mutterkorns mit Ammoniak alkalisch machte. Die Flüssigkeit ist ebenfalls trübe, aber durch Filtriren zu klären. Man unterscheidet dann zwei allerdings recht schwache Bänder, eines in Orange, das bis nahe an *D* reicht, und ein zweites, sehr undeutliches in Grün auf *E* und *b*.

J. Moeller[3]) hält einen *Mutterkorngehalt bis zu 3 Gewichtsprocenten im Getreide* für zulässig. — T. F. Hanausek[4]) ist der Ansicht, dass ein Roggen, der 3 % Mutterkorn enthält, nicht sonderlich gut gereinigt ist. Indessen wird man mit einem geringen Gehalt des Roggens an Mutterkorn immer rechnen müssen, da es nicht möglich ist, die Bruchstücke ganz zu entfernen.

John White[5]) berichtete über das Vorkommen der *Verfälschung von Hafermehl durch Maisstärke,* welche sich bekannt-

---

1) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1895, 346.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 15.
3) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 157. 4) ebenda 229.
5) Analyst 20, 30—32.

lich in der Form gar nicht und nur wenig in der Grösse von Haferstärke unterscheidet (?). Hafer und Mais stehen zur Zeit gleich hoch im Preise und ein Zusatz von Maismehl zu Hafermehl ist nur desshalb lohnend, weil Mais mehr Mehl als Hafer liefert. Durch Vergleiche mit typischen Gemischen unter Anwendung des Polarisationsmikroskops wurde der Zusatz an Maismehl im Maximum zu 3 % ermittelt. Maisstärke liefert starke, augenfällige, schwarze Kreuze, während Haferstärke nur selten, und dann ein schwaches schwarzes Kreuz zeigt. Andere Beobachter fanden im Hafermehl 10—15 % Gerstenmehl.

*Brod und Backwaaren; Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus;* von W. Bersch jun.[1]).

Das *Schimmeln des Brodes* ist nach Untersuchungen von E. Welte[2]) immer auf eine Infection von Aussen zurückzuführen, die im Mehl und Sauerteig vorhandenen Schimmelpilze gehen beim Backen zu Grunde. Penicillium glaucum und Aspergillus nidulans greifen das Eiweissmolekül des Brodes an und verwandeln es in im Wasser lösliche Stickstoffverbindungen, ohne jedoch den Stickstoff des Brodes quantitativ zu verändern. Die Kohlehydrate erleiden durch das Verschimmeln eine erhebliche Einbusse und werden grossentheils in $CO_2$ übergeführt, woraus ein bedeutender Verlust des Brodes an Trockensubstanz und Nährwerth resultirt. Wie Versuche mit Penicillium glaucum an Mensch und Katzen, mit Aspergillus nidulans und Mucor stolonifer an Katzen allein zeigten, verursachten weder die Stoffwechselproducte noch die Sporen dieser Schimmelarten vom Verdauungskanal aus toxische Wirkung, sie machten aber wegen der widerlichen Geruchs- und Geschmacksveränderung die Brode unappetitlich und schwer geniessbar.

Zu den vorstehenden Ausführungen nahm A. Hebebrand[3]) Stellung, was E. Welte[4]) zu einer Erwiderung Anlass gab.

Auf Grund zahlreicher Untersuchungen hatte B. Fischer[5]) gefunden, dass die Bestimmungen des *Wasser- und Aschengehaltes in einer Durchschnittsprobe des Brodes* nur unwesentlich abweichen von den „berechneten Durchschnittszahlen", wie sie rechnerisch aus den betreffenden Bestimmungen der Rinde und der Krume erhalten werden. Aus diesem Grunde wurden die Broduntersuchungen im Berichtsjahre 1893/94 darauf beschränkt, den Gehalt an Wasser und an Asche in den sorgfältig entnommenen Durchschnittsproben zu bestimmen. Der Wassergehalt schwankte bei dem Graubrod von 35,1—42,0 %. Diese Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der früheren Jahre ausgezeichnet überein. Die Annahme, normales Graubrod solle nicht mehr als 40 % Wasser enthalten, erscheint daher nicht zutreffend. Der Wassergehalt des Graubrodes kann in einzelnen Fällen sehr wohl auf 42 % steigen.

1) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 118. 2) Arch. f. Hyg. XXIV, 84. 3) ebenda 101. 4) ebenda 104. 5) Ber. d. städt. Unters.-Amts Breslau.

Ergebnisse der *Untersuchungen von Roggenbrod* hat B. Kohlmann[1]) mitgetheilt. 15 Proben zeigten im Durchschnitt einen Wassergehalt von 15,84—22,83 % für Rinde, 43,54—49,56 % für Krume und 36,33—41,82 % für das ganze Brod. Der Aschengehalt schwankte für Rinde zwischen 0,5 bis 0,83 %, für Krume 0,415—0,564 % und 0,434 - 0,636 % für das ganze Brod. Der Säuregehalt der Krume, auf Milchsäure berechnet, lag zwischen 0,371—0,502 %.

*Analyse von Metzer Brod* (reines Roggenbrod, Mischbrod aus 2/3 Roggen- und 1/3 Weizenmehl, reines Weizenbrod) veröffentlichte M. Holz[2]).

*Chemische Untersuchung der von der Warschauer Intendanturverwaltung hergestellten trockenen Plätzchen aus Roggen und aus Ssursha;* von R. Thal[3]).

Eine von H. Kämmerer[4]) untersuchte Probe *Grahambrod* besass teigige Beschaffenheit, unangenehmen Geruch und liess sich zu Fäden ziehen. Diesbezügliche Versuche ergaben, dass Grahambrod, wenn es bei einer Temperatur von 25—30° aufbewahrt wird, schon nach 2—3 Tagen eine Zersetzung erleidet, welche das Eintreten der teigigen Beschaffenheit zur Folge hat. In der solcherart veränderten Brodmasse waren stäbchenförmige Bakterien enthalten, doch konnte nicht nachgewiesen werden, ob dieselben die Ursache der Veränderung des Brodes bildeten. Nach diesen Erfahrungen erscheint es dringend geboten, das Grahambrod nur an kühlen Orten aufzubewahren.

Die *Verwendung von Martiusgelb zum Färben von Teigwaaren* hat H. Kreis[5]) mehrfach beobachtet. Es ergab sich, dass dieser Farbstoff den Bäckern unter verschiedenen Namen als völlig unschädlich empfohlen wird, während die Giftigkeit nicht zu bezweifeln ist. Zur Abstellung dieser Missstände empfiehlt Verf., zeitweilige Besichtigungen der Teigwaarengeschäfte vorzunehmen.

F. Schaffer[6]) empfiehlt zum *Nachweis des Martiusgelb* in der marktpolizeilichen Praxis das folgende Verfahren:

10—20 g der Teigwaaren (Nudeln, Maccaroni u. s. w.) werden klein zerbröckelt und in einem Kölbchen mit etwa 40 cc verdünntem Alkohol (50—60 Vol %) unter öfterem Umschütteln erwärmt. War die Waare künstlich gefärbt, so wird der verdünnte Weingeist mehr oder weniger deutlich gelb. Werden einige Tropfen Salzsäure zugesetzt, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung, wenn Martiusgelb vorhanden ist. Ist dagegen Safranstoff vorhanden, so bleibt die angesäuerte Lösung gelb. Entfärbt würde ebenfalls eine Lösung von Dinitrokresol und anderen verwandten Farbstoffen. Metanilgelb würde dagegen roth gefärbt.

Zur sicheren Identificirung des Farbstoffes würde man etwa 200 g Teigwaare in Arbeit nehmen und den weingeistigen Auszug einengen müssen. In der concentrirten Lösung erzeugt Salzsäure einen fast weissen Niederschlag von Dinitro-Naphtol, welcher in Aether mit schwach gelblicher Farbe löslich ist. Wolle wird durch Martiusgelb in saurem Bade goldgelb gefärbt. Liegt Färbung mit NaphtolgelbS., dem Natrium- oder Kaliumsalz der Dinitro- und naphtolsulfosäure, vor, so wird auch in einem ziemlich stark eingeengten Auszuge durch Salzsäure keine Trübung erzeugt; dagegen liefert Natronlauge schon in den verdünntesten Lösungen einen flockigen Niederschlag.

Zum *Nachweis von Bleichromat (Chromgelb) im Backwerk* empfiehlt Vaudin[7]) folgendes Verfahren:

Man macerirt etwas der fraglichen Substanz in alkoholischer Salzsäure. Es entsteht bei Anwesenheit von Chrom eine grüne Lösung unter Entfärbung

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 118. 2) Apoth. Ztg. 1895, 294. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 17 und 33. 4) Ber. d. städt. Unters.-Anst. Nürnberg 1893. 5) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 132. 6) ebenda 251. 7) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, No. 7.

des Kuchens. Will man eine reguläre gerichtliche Analyse machen, so zerstört man die organische Substanz mit Hülfe der Methode von Fresenius und Babo; das Blei wird als Sulfid isoliert; die darüberstehende Flüssigkeit giebt dann eingedampft und mit Kaliumnitrat geglüht, das Chrom als Kaliumchromat zu erkennen.

Mit einer Aufforderung zur Vorsicht gefärbten Backwaaren gegenüber, schliesst Vaudin seine beachtenswerthe Mittheilung.

G. Possetto[1]) fand für die von der Firma Breton in Paris gelieferten *Farben für Zuckerbäcker* folgende Bestandtheile:

Gelb (Lack aus Zinnoxyd und dem Farbstoffe des Gelbholzes), Blau (Indigocarmin), Grün (Indigocarmin und obiger Gelblack), Roth (Lack aus Zinnoxyd und Cochenillecarmin), Violett (Indigocarmin und Lack aus Zinnoxyd und Cochenilleroth), Orange (Gelblack und Cochenillelack). Aus Braun Breton konnte kein eigener vegetabilischer Farbstoff ausgeschieden werden; es waren 77 % Zinnoxyd vorhanden.

Eine *neue Reisverfälschung* konnte E. Vinassa[2]) nachweisen und zwar in Rangoon-Sorten, die ihren Weg über Bremen nach Europa gefunden hatten. Während eine Sorte eher trockener als gewöhnlich aussah, zeigte eine andere aussergewöhnlich durchsichtige und ölig schmeckende Körner. Mit Aether extrahirt, gab die erste Sorte ein klares gelbes Oel und zwar 0,18 %, während die andere 0,87 % eines dunkelgelben Fettes hergab. Beide Fettextracte wurden mit alkoholischer Pottaschelauge verseift und das Product in Wasser gelöst. Erstere war völlig klar; die letztere trübe zeigte, dass das Fett nicht verseift war. Mit Aether wurde es ausgeschüttelt; durch Abdampfen rein dargestellt, zeigte es alle Kriterien von gelbem Paraffinöl. (Bei der geringen Menge der öligen Substanz — 0,18 % in dem einen, 0,87 % im anderen Falle — ist nach der Ansicht der Pharm. Centralhalle doch wohl kaum eine „Verfälschung“ anzunehmen, sondern vielmehr eine auf unbekannte Art zu Stande gekommene unabsichtliche „Verunreinigung“.)

Die von E. Vinassa beobachtete Verfälschung(?) von Rangoon-Reis mit Oel glaubt H. Damköhler[3]) dahin aufklären zu können, dass man denselben in den Reismühlen Bremens zur Herstellung der in einigen Gegenden beliebten glasigen Sorten in rotirenden Trommeln unter Zusatz geringer Mengen Rüböl polirt.

H. Schelenz[4]) kann, abgesehen davon, dass Vinassa unzweifelhaft Paraffinöl, nicht harmloseres Rüböl feststellte, einen Zusatz von irgend einem Oel zum Zwecke der Verwandlung einer Reissorte in eine andere, wahrscheinlich höher bewerthete keinenfalls anders nennen, als „eine Vorspiegelung falscher Thatsachen“, eine „Verfälschung“ des Rangoon-Reis in eine andere Sorte.

Wolff[5]) theilt bei dieser Gelegenheit folgende von Himly angegebene einfache Methode zur *Unterscheidung geölten von nicht geölten Weizen* mit. Man schüttelt in einem völlig reinen und trockenen Gläschen den zu untersuchenden Weizen mit einer

1) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. u. s. w. 1895, 150. 2) Bollet. chim. farm. 1895, 265; Pharm. Centralh. 1895, 540. 3) Pharm. Centralh. 1895, 579. 4) ebenda 641. 5) ebenda 655.

kleinen Menge des zum Bedrucken der Etiketten angewendeten feinst gemahlenen Broncepulvers. Darauf schüttet man auf trockenes Filtrirpapier den Weizen aus und reibt denselben damit.

Im Falle derselbe geölt ist, vergoldet er sich dabei schön; im entgegengesetzten Falle reibt sich das Broncepulver wieder ab."

## Honig.

Die überhandnehmenden *Verfälschungen des Honigs* haben zu einem Rundschreiben des Reichskanzlers an die Bundesregierungen Veranlassung gegeben. Von einer besonderen gesetzlichen Regelung des Verkehrs mit Honig soll danach abgesehen werden, dagegen werden die Regierungen aufgefordert, den Handel mit Honig durch die Polizeibehörden in ausgedehnterem Maasse als bisher zu überwachen. Dahingehende Erlasse sind seitens einer Anzahl Bundesregierungen erfolgt [1]).

Das *Verhältniss von Dextrose zu Lävulose im Honig und die Benutzung desselben zum Nachweise von Verfälschungen des Honigs;* von J. König und W. Karsch [2]). Aus den Ergebnissen der Untersuchung sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Zur Bestimmung der Dextrose und Lävulose im Honig ist das Neubauer'sche Polarisatiosverfahren nicht geeignet; auch das bessere Titrationsverfahren nach Soxhlet-Sachsse liefert wegen eines vorhandenen fremden Körpers, der ein anderes Reductionsvermögen als Dextrose und Lävulose hat, keine genauen Ergebnisse. — 2. Das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose in den Bienenhonigen ist sehr schwankend; nach den Versuchen der Verfasser kommen auf 100 Theile Lävulose 72,5—109 Theile Dextrose (nach Versuchen von Fr. Soxhlet und N. Sieben kommen sogar auf 100 Theile Lävulose 47,3—131,8 Theile Dextrose). Die Schwankungen werden durch die Alkoholfällung nicht vermindert. — 3. Es ist aus diesem Grunde nicht möglich, aus dem Verhältniss von Dextrose zu Lävulose einen Zusatz von Stärkezuckersirup zum Honig mit Bestimmtheit zu erkennen, da bei der Verfälschung eines dextrosearmen Honigs mit Stärkezuckersirup der Dextrosegehalt nicht grösser zu werden braucht, als man bei reinen Honigen beobachtet hat. — 4. Dagegen lässt sich aus dem optischen Verhalten ein Schluss auf eine Verfälschung des Honigs ziehen. Nach dem Fällen mit Alkohol zeigt nämlich die alkoholische Lösung bei den rechtsdrehenden Naturhonigen Linksdrehung, bei den mit Stärkesirup verfälschten Honigen aber Rechtsdrehung. Sollten sich alle rechtsdrehenden Naturhonige ebenso verhalten, so ist hier ein Verfahren gegeben, um eine Verfälschung des Honigs mit Stärkesirup zu erkennen. Nur bei viel Rohrzucker enthaltenden Honigen könnte der alkoholische Auszug rechtsdrehend sein; die Menge des Rohrzuckers liesse sich aber leicht bestimmen. Die Verfasser untersuchten noch zwei von den rechtsdrehenden Honigen, die E. von Raumer studirt hatte; auch bei diesen war der alkoholische Auszug linksdrehend.

Eine von Gerhard Lange untersuchte *Honigprobe* drehte in 20 %iger Lösung im 200 mm-Rohr vor der Inversion + 8,8° und nach der Inversion + 8,2°. Nach Abscheidung der Dextrine durch Alkohol trat Linksdrehung ein, eine Verfälschung mit unreinem Stärkezucker war daher ausgeschlossen.

1) Veröffentl. a. d. kais. Gesundh. Amt 1895, 857.
2) Zeitschr. analyt. Chem. 1895, 1.

Zur *Unterscheidung von Kunst- und Naturhonig* hatte Filsinger folgendes Verfahren angegeben: 15 cc einer 20 %igen Honiglösung werden mit 1 Tropfen Bleiessig versetzt und umgeschüttelt. Kunsthonig soll sich dabei bereits nach 20 Minuten unter Abscheidung eines grobflockigen Niederschlages blank klären, während alle Naturhoniglösungen unverändert trübe bleiben. Nach 35—40 Minuten hatte nur der Havannahonig sich zu klären begonnen, während alle übrigen nur sehr wenig (der Valparaisohonig gar nichts) von der ursprünglichen Trübung verloren hatten. Dieses Verfahren wurde von dem Verbande deutscher Chocoladenfabrikanten für die zollamtliche Untersuchung des Honigs empfohlen. — Dieses Verfahren wurde von anderer Seite [1]) beanstandet. Kunsthonig Marke G. L. C. gab mit Bleiessig überhaupt keine Trübung und auch nach längerem Stehen keine Flockenbildung; ein Chilehonig gab dagegen schon nach 15 Minuten einen flockigen Absatz, verhielt sich also genau so wie es nach Filsinger Kunsthonig thun soll.

Hierzu bemerkt F. Filsinger [2]), dass das angegebene Unterscheidungsmerkmal infolge der inzwischen veränderten Herstellungsweise des Kunsthonigs nicht mehr stichhaltig ist. Eine neuerdings von ihm untersuchte Probe Kunsthonig konnte selbst durch überschüssigen Bleiessig (4—5 Tropfen auf 15 cc der 20 %igen Honiglösung) nach 24 Stunden nicht mehr zum Absetzen und Klären gebracht werden. Mexiko-, Domingo-, Havanna-, Californien- und Chilehonig hatten sich bei der gleichen Behandlung schon nach 1 Stunde fast klar abgesetzt; Valparaisohonig blieb dabei zwar trüb, hatte aber doch nach 24 Stunden einen starken Bodensatz gebildet. Filsinger prüft die Honige jetzt nach beiden Verfahren, durch Zusatz von 1 Tropfen und daneben von 5 Tropfen Bleiessig zu 15 cc 20 %iger Honiglösung, Umschütteln des Gemisches und Beobachten desselben nach 24 Stunden. Gleichzeitig muss auch die Geruch- und Geschmackprobe herangezogen werden; da der Kunsthonig nur einen Zusatz von 10 % echtem Honig erhält, verliert er nach längerem Stehen erheblich an Aroma und erhält einen Sirupgeschmack.

Gelegentlich der Ausstellung eines Gutachtens über die Möglichkeit der *Unterscheidung des Kunsthonigs von Naturhonig* prüfte E. Utescher [3]) das von F. Filsinger angegebene Verfahren mit Bleiessig an verschiedenen Proben natürlichen und künstlichen Honigs; unter den Naturhonigen befanden sich deutsche (Waben- und Seimhonig), ferner Havanna-, Chile-, Valparaiso-, Domingo- und Mexicohonig von verschiedenen Bezugsquellen. Das Ergebniss war ein völlig negatives: ein Theil der Kunsthonige (Zuckerhonige) verhielt sich so, wie es Filsinger für Naturhonig angegeben hatte, und umgekehrt. Dieses Ergebniss war vorauszusehen. Denn das Verhalten des Honigs gegen Bleiessig ist hauptsächlich abhängig

1) Pharm. Centralh. 1895, 175. 2) ebenda 206.
3) Apoth. Ztg. 1895, 278 u. 285.

von der Art und Menge der Eiweissstoffe und der Art und Menge der freien Säuren; diese unterliegen aber bei dem Honig je nach den Verhältnissen sehr grossen Schwankungen. Utescher versuchte dann, Natur- und Kunsthonig durch andere Reactionen (durch Zusatz von Gerbsäurelösung und Ammoniak) zu unterscheiden, er hatte aber keinen Erfolg; zwar färbten sich die Kunsthonige mit Ammoniak gelb, während die Naturhonige unverändert blieben, das Merkmal ist aber unsicher und unzuverlässig. Aehnliche Erfahrungen wird man bei allen solchen Reactionen zur Unterscheidung von Kunst- und Naturhonig machen. Man wird dabei immer von den Nebenbestandtheilen des Honigs (Säure, Stickstoffsubstanz u. s. w.) ausgehen müssen, da der Zucker des Naturhonigs und des Kunsthonigs im Wesentlichen derselbe ist (Mischung von Dextrose und Lävulose in wechselndem Verhältnisse). Die Art und Menge dieser Nebenbestandtheile ist aber im natürlichen Honig sehr wechselnd, ebenso die Stärke und Art des Aromas. Durch Versetzen mit Naturhonig und durch Abänderungen der Herstellungsweise, eventuell Zusetzen der etwa erforderlichen Stoffe ist der Fabrikant des Kunsthonigs jederzeit in der Lage, sein Erzeugniss dem Naturhonig täuschend ähnlich zu machen. Nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft giebt es keine zuverlässige Reaction zur Unterscheidung des Kunsthonigs von Naturhonig, am wenigsten aber giebt es eine quantitative Reaction, welche zu diesem Zwecke brauchbar wäre.

Einen Beitrag zur *Mikroskopie des Honigs* lieferte R. Pfister [1]). Neben anderen weniger wesentlichen Substanzen lassen sich im Honig Traubenzuckerkrystalle und die Pollenkörner verschiedener Pflanzen mikroskopisch nachweisen. Der Pollengehalt des Honigs ist sehr verschieden, sorgfältig dargestellte reine Honige enthalten meist nur wenige und vereinzelte Pollenkörner. Zur Untersuchung des Honigs auf Pollen verdünnt man 10 g Honig mit wenig Wasser und filtrirt; die auf dem Filter zurückbleibenden Pollen werden unter dem Mikroskop geprüft. Verf. beschreibt und führt bildlich eine grosse Anzahl Pollenkörner verschiedener Pflanzen vor, die sich im Honig vorfinden. Der Nachweis von giftigem Honig und die Feststellung des Aromas der Honige auf Grund der Untersuchung der Pollenkörner ist unsicher; der Nachweis der geographischen Herkunft des Honigs lässt sich auf diesem Wege mitunter führen.

Im Anschlusse an diese Versuche prüfte K. Dieterich [2]) einen Kunsthonig, der mit echtem Honig versetzt war, mikroskopisch. In erster Linie lenkte Verfasser sein Augenmerk auf etwa vorhandene Pollenkörner, weil die Anwesenheit dieser von verschiedenen Autoren gewissermaassen als ein Criterium des Naturhonigs betrachtet wird. Er fand auch in dem ihm vorliegenden Kunsthonig Pollenkörner, allerdings in so abweichender

1) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 1 u. 29.
2) Pharm. Centralh. 1895, 592.

Form, dass die Verwendung eines im Handel sehr seltenen Honigs zum Kunsthonig angenommen werden muss. Jedenfalls zeigt die Anwesenheit derselben, dass man nur eine bestimmte Form der Pollenkörner als Criterium für die Echtheit eines Honigs gelten lassen darf. Weiter zeigte der Kunsthonig dieselben charakteristischen Krystalle des Rohrzuckers und der Glykose wie der echte Honig, jedoch waren die des Rohrzuckers nur vereinzelt. Die Polarisation des Kunsthonigs betrug 8,5°, stimmte also mit derjenigen echter Waare überein. Von den sonst für Naturhonig charakteristischen Beimengungen wurden auch in dem Kunstproduct Wachsstückchen, thierische und pflanzliche Elemente gefunden. Verfasser glaubt desshalb, das ihm vorliegende Product als ein Gemenge eines seltenen Honigs mit einem Zuckerbrei ansprechen zu dürfen.

Ueber zwei *abnorm zusammengesetzte Honigproben* berichtete M. Bottler[1]). Dieselben reagirten beide schwach sauer, hatten die Consistenz, das Aussehen und den Geschmack des Honigs. Das spec. Gewicht der Honige war 1,471 bezw. 1,482, der Wassergehalt 17,4 bezw. 16,9 %, der Zuckergehalt (vor und nach der Inversion) 82 bezw. 83 %, der Gehalt an Mineralbestandtheilen 0,14 bezw. 0,091 %. Der Zucker bestand (durch Zerstören der Lävulose mit Salzsäure bestimmt) aus 52 Dextrose und 48 % Lävulose bezw. 53 Dextrose und 47 % Lävulose. Der erste Honig hatte nur ganz schwachen Geruch, der andere den Geruch des normalen Honigs. Dextrine (nach dem Vergähren des Zuckers mit Presshefe) waren nicht vorhanden, ebensowenig Mehl und andere Verfälschungsmittel; Pollen und Wachs, sowie Phosphorsäure fehlten gänzlich. Auffällig ist der hohe Zuckergehalt der Proben. Beide Proben waren Kunstproducte, sogenannte Zuckerhonige, concentrirte Invertzuckersirupe, die durch geringe Zusätze von Riech- und Farbstoff, z. B. durch Stehenlassen über Raps- und Lindenblüthen, dem natürlichen Honig ähnlich gemacht werden.

*Amerikanische Honige* untersuchte E. Dieterich[2]) mit folgendem Ergebniss: Das specifische Gewicht der wässrigen Honiglösungen (1 + 2) bei 15° betrug 1,113—1,119, die Säurezahlen betrugen 5,04—23,52 und die Polarisation der Honiglösungen (1+2) war — 8,2° bis — 13,9°. — Zwei sog. *levantische Honige* gaben folgende Zahlen: Spec. Gewicht der Lösungen (1+2) 1,111 bezw. 1,118, Säurezahl 20,16 bezw. 18,03, Polarisation der Lösungen (1 + 2) + 3,9° bezw. + 6,5°. Die beiden Honige besassen keine einzige der charakteristischen Eigenschaften der rechtsdrehenden Honige, so dass sie mit ziemlicher Bestimmtheit als gefälscht angesehen werden durften.

### Fruchtsäfte.

Zur *quantitativen Bestimmung des Borsäuregehaltes einiger*

1) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 69.
2) Helfenb. Annal. 1894.

*Obstsorten* bezw. in der Asche derselben benutzte E. Hotter[1] das zuerst von Rosenbladt angegebene Verfahren der Destillation der Borsäure mit Methylalkohol. Die überdestillirte Borsäure wurde in verdünnter Kalilauge aufgefangen und nach dem Verfahren von Stromeyer als Borfluorkalium bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen hat Verf. übersichtlich zusammengestellt.

Ueber die *Bestimmung des Zuckers in verzuckerten Früchten nach den Ausführungen zum Zuckersteuergesetz;* von J. Mayrhofer[2]. Bei der steueramtlichen Untersuchung zuckerhaltiger Fabrikate wird das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen, wenn die Linksdrehung der zu untersuchenden Lösung nach der Inversion auf 100 Th. des bei der directen Polarisation ermittelten Zuckergehaltes — 28° oder weniger beträgt. Diese Vorschrift genügt nur für den Fall, dass nur kleine Mengen Invertzucker zugegen sind. Bei Gegenwart von erheblichen Mengen Invertzucker werden, wie Versuche mit künstlichen Gemischen bestätigten, dio Polarisationsverhältnisse so verändert, dass selbst starke Zusätze von Stärkezucker (bis zu 30%) nicht erkannt werden. Man muss daher in diesem Falle bei der Berechnung auch den Rohrzucker berücksichtigen, der invertirt ist; man invertirt zu dem Zwecke den Zucker vollständig, bestimmt den Invertzucker, rechnet diesen auf Rohrzucker um und bezieht auf 100 Theile dieses ursprünglich vorhandenen Rohrzuckers die Polarisation nach der Inversion, die nicht mehr als — 28° betragen soll. Auf diese Weise lassen sich Stärkezuckerzusätze von mehr als 5% stets nachweisen. Eine weitere Schwierigkeit der Untersuchung derartiger gezuckerter Früchte besteht darin, dass beim längeren Kochen der Zuckerlösungen Zersetzungen der Lävulose stattfinden, wobei Producte entstehen, die zwar Fehling'sche Lösung noch reduciren, aber optisch inactiv sind. Dadurch erhält man auch bei solchen Früchten, die in reinen Rohrzuckerlösungen eingemacht sind, fast stets Quotienten unter — 28°, trotzdem sie keinen Stärkezucker enthalten. Zum Nachweise des unreinen Stärkezuckers in solchen Fabrikaten muss man sich der Gährprobe bedienen.

*Dürfen Marmeladen oder Gelées einen Zusatz von Agar-Agar oder Gelatine erhalten?* Von A. Böhmer[3]. Verf. hat reine Marmeladen sowie Marmeladen mit Zusatz von Agar-Agar und Gelatine untersucht und die Ergebnisse übersichtlich zusammengestellt. Die Gelatine giebt sich durch den hohen Stickstoffgehalt der Marmeladen und namentlich der durch Alkohol gefällten „Pectinstoffe" zu erkennen. Agar-Agar ist nur schwer nachweisbar; die grössere Consistenz bei hohem Wassergehalte ist kein Beweis für die Anwesenheit von Agar-Agar. Die mit Gelatine versetzten Marmeladen geben ein blankes, die anderen

1) Zeitschr. Nahr. Hyg. u. s. w. 1895, 1. 2) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1895, 75. 3) Chem.-Ztg. 1895, 552.

ein trübes Filtrat. Die reinen Marmeladen enthalten Pentosen. Der Zusatz von Agar-Agar und Gelatine zu Gelées und Marmeladen wird entschieden als unzulässig erklärt, da er nur den Zweck hat, die Fabrikate mit Wasser anzureichern, oder ihnen eine ihrem Wassergehalte nicht entsprechende grössere Consistenz zu geben. Von den Marmeladen und Gelées des Handels ist zu fordern, dass sie nur aus Früchten, Rohrzucker und eventuell etwas Gewürzen hergestellt sind.

Der *Zusatz von unreinem Stärkezucker zu Himbeersirup* ist als Verfälschung im Sinne der §§ 10 bezw. 11 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 anzusehen. Durch $^1/_4$stündiges Erhitzen des Himbeersirups bis nahe zum Kochen wird der Rohrzucker theilweise invertirt; ein von E. Utescher[1]) untersuchter reiner Himbeersirup enthielt bei 65,35 % Gesammtzucker 41,1 % Invertzucker. Durch theilweise Inversion des Rohrzuckers wird das Auskrystallisiren desselben verhindert. Mehrere andere Proben Himbeersirup waren mit Stärkesirup versetzt. Die Verfälschung des Himbeersirups durch Zusatz von Zuckerlösungen erkennt man an dem niedrigen Säuregehalte. Auch Bleiessig kann zu diesem Zwecke angewandt werden. Mehrere Proben reiner Himbeersirupe von 64—66 % Zucker verbrauchten nach dem Abstumpfen der Säuren 3,5—4 cc Bleiessig, bis auf weiteren Zusatz von Bleiessig kein Niederschlag mehr entstand. Sollte sich dieses Verhalten allgemein bestätigen, so wäre der Zusatz von Zuckerlösungen zum Himbeersirup auf diese Weise nachweisbar.

Zur *Prüfung von Himbeersaft auf Zusatz von Kirschsaft*[2]) versetzt man den Himbeersaft mit Bleiessig und schüttelt um. Das Filtrat von reinem Himbeersaft ist ziemlich farblos, mit Kirschsaft gefärbter erscheint röthlichblau. (?)

*Verfälschte Fruchtsäfte* hat Molinari[3]) untersucht. Johannisbeersaft war mit Stärkezucker versetzt und künstlich gefärbt. Ein Himbeersaft erwies sich als Kunstproduct. Drei Proben Himbeerlimonade waren mit Anilinfarben gefärbt; eine Citronenlimonade enthielt beträchtliche Mengen schädlicher Metallverbindungen.

Zur *Darstellung von künstlichem Himbeersirup* werden 32 Liter Himbeersaft mit 8 Liter Kirschsaft beinahe zum Kochen erwärmt und das Gemisch mit 60 kg Stärkesirup bester Qualität versetzt. Man kocht auf, schäumt ab, giebt 20 g Crystallose (Saccharinnatrium) hinzu und schliesslich 100 g Citronensäure[4]).

Für die *Zulässigkeit der Verwendung künstlicher Fruchtsäfte als Genussmittel* (zur Herstellung von Limonaden u. dergl.) tritt Ed. Lübeck[5]) in längeren Ausführungen ein.

Zum *Haltbarmachen der Fruchtsäfte* schlägt Cesaris[6]) den Zusatz von 1 g Benzoësäure auf 1 kg Saft vor. In gleicher Weise wie Salicylsäure dürfte ein solcher Zusatz unzulässig sein.

---

1) Apoth. Ztg. 1894. No. 101. 2) Drog. Ztg. 1895, 277.
3) Zeitschr f. Nahr„ Hyg. u. s. w. 1895, 77. 78.
4) Apoth. Ztg. 1895, 497. 5) Pharm. Ztg. 1895, 632.
6) Pharm. Centralh. 1895, 407.

Eine von G. A. Kirchmaier[1]) untersuchte Probe *Limonadenkrystalle* enthielt 6,75% Weinsäure und 72,50% Stärkezucker; sie war mit Citronenöl aromatisirt. — Von Neumann-Wender[2]) untersuchte *Limonadenproben* waren sämmtlich mit Anilinfarbstoffen roth gefärbt. Drei Proben waren mit Saccharin, Himbeeräther und Seifenwurzeltinctur (behufs Erzeugung eines haltbaren Schaumes) versetzt. — Eine von A. Klinger[3]) untersuchte *Himbeerlimonadenessenz* war mit einem Theersulfofarbstoffe, wahrscheinlich mit Ponceau, roth gefärbt.

Die im Handel befindlichen *Brauselimonaden*, insbesondere Himbeer-Limonaden, werden vielfach mit „Himbeerfarbe" künstlich gefärbt; natürlicher Himbeersaft färbt die Limonaden lange nicht so stark, wie es das Publikum verlangt. Weiter werden bei der Herstellung der Brauselimonaden künstliche Essenzen, z. B. Himbeeressenzen, benutzt, weil die mit den natürlichen Fruchtsäften bereiteten Brauselimonaden sich nicht halten sollen. Ein von G. Lange[4]) untersuchter Himbeeräther war mit Anilinfarbe gefärbt.

Zur *Herstellung von Limonadenfarbe* legt man 5 Th. rothe Rüben in eine warme Ofenröhre, bis sie weich geworden sind, dann schält man sie, schneidet sie in Stücke und lässt diese mit 4 Theilen verdünntem Essig 24 Stunden stehen. Dann wird ausgepresst, die Flüssigkeit im Wasserbade auf die Hälfte eingedampft und mit dem gleichen Volumen 90%igem Spiritus versetzt[5]).

„*Flüssige Citrone*" von Bauer und Baum in Berlin wird durch Zusatz von 5% Weinsäure und einem alkoholischen Auszug der Citronenschale zu Citronensaft gewonnen[6]).

Ein von E. Pieszczek[7]) untersuchtes *Mittel zur künstlichen Erzeugung von Schaum auf schwach moussirenden Getränken* war ein Extract der Quillayarinde. Ganz abgesehen von der Gesundheitsschädlichkeit — Quillayarinde enthält die stark giftige Quillayasäure — erscheint die Verwendung eines Mittels, welches offenbar dazu dienen soll, minderwerthigen wichtigen Nahrungs- und Genussmitteln ein gutes Aussehen zu verleihen und also den Consumenten über den wahren Werth derselben zu täuschen, durchaus unzulässig.

Nach Angabe von Joh. Haensel, Fabrik ätherischer Oele und Essenzen in Pirna, sind die *Fruchtäther* Kunstproducte, die *Fruchtessenzen* aber Naturerzeugnisse. Die Fruchtäther bestehen im Wesentlichen aus den Estern organischer Säuren, denen häufig noch ätherische Oele oder natürliche Fruchtessenzen zugesetzt werden; sie geben nur stark verdünnt den betreffenden Fruchtgeschmack. Die Fruchtessenzen werden aus den natürlichen Früchten bereitet; sie lassen sich nicht so concentriren, wie die künstlichen Fruchtäther, man muss von ihnen grössere Mengen anwenden. Die Fruchtäther werden namentlich in der Bonbonfabrication, die natürlichen Fruchtessenzen vorwiegend bei der Herstellung von Limonaden verwendet[8]).

Die *Zuckerarten im Codex alimentarius Austriacus;* von F. Strohmer[9]). Definition, Gewinnung und Charakteristik von A. Rohzucker; B. Consumzucker (Brod- oder Hutzucker, Würfelzucker, Pilé, Zuckermehl, Krystallzucker); C. Candiszucker; D.

1) 8th Annual Report of the Dairy and Food Commissioner of the State of Ohio Norwalk (O.) 1894. S. 41. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 66. 3) Chem. Ztg. 1895, 220. 4) ebenda 784.
5) Pharm. Centralh. 1895, 393. 6) Apoth. Ztg. 1895, 526.
7) Pharm. Ztg. 1895. No. 9. 8) ebenda 283. 9) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waar. 1895, 357.

Sirupe (Speisesirupe oder Saccharosesirupe und Invertzuckersirupe, auch flüssige Raffinade genannt; E. Stärkezucker (Trauben-, Krümel-, Erdäpfel- oder Kartoffelzucker); F. Milchzucker.

Phipson[1]) behauptete, *Rohr- und Rübenzucker seien zwar einander ähnlich, aber nicht identisch;* der Rohrzucker sei widerstandsfähiger gegen Säuren und deshalb zu vielen Zwecken geeigneter als der Rübenzucker. Peden[2]) erklärt diese Behauptung für falsch und spricht den Versuchen Phipson's jede Beweiskraft ab,

H. A. Weber und W. Mc Pherson[3]) fanden, dass man bei der Bestimmung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung dieselben Ergebnisse erhält, gleichgiltig ob man den *Rohrzucker mit Essigsäure oder Salzsäure invertirt.* Bei der Polarisation erniedrigt die Essigsäure die Drehung, Salzsäure erhöht sie.

Die *Bestimmung von Rohrzucker bei Gegenwart von käuflicher Glykose (unreinem Stärkezucker) durch Inversion und nachfolgendes Titriren mit Fehling'scher Lösung oder durch Polarisiren* wird nach Versuchen von H. A. Weber und W. Mc Pherson[4]) ungenau, weil die im Stärkezucker enthaltenen dextrinartigen Stoffe zum Theil ebenfalls in Dextrose umgewandelt werden. Am geringsten ist der dadurch verursachte Fehler, wenn der Rohrzucker durch 10 Minuten langes allmählich gesteigertes Erhitzen mit Säure bis auf 68° invertirt wird.

Zum *Nachweise von Rohrzucker im Milchzucker* löst man nach A. Conrady[5]) 1 g Milchzucker in 10 cc Wasser, fügt 0,1 g Resorcin und 1 cc Salzsäure hinzu und kocht 5 Minuten. Bei Gegenwart von Rohrzucker wird die Flüssigkeit geröthet. Die Probe zeigt noch 0,1 % Rohrzucker an.

Eine *charakteristische Reaction auf Rohrzucker* haben G. Papasogli und F. Dupont[6]) angegeben. 15 cc der auf Rohrzucker zu prüfenden Flüssigkeit, die eventuell vorher mit Thierkohle oder Bleiacetat entfärbt worden ist, werden mit 0,5 cc einer 5 %igen Kobaltnitratlösung und dann mit 2 cc einer 50%ig. Natronlauge versetzt; bei Gegenwart von Rohrzucker entsteht eine beständige amethystviolette Färbung, während bei Gegenwart von Dextrose eine türkisblaue, schnell in helles Grün übergehende, von Milchzucker eine schnell vorübergehende blaue Färbung auftritt. Glycerin (in Süssweinen) und Honig beeinträchtigen die Reaction nicht. Arabisches Gummi und Dextrin geben mit dem Reagens eine bleibende Blaufärbung und müssen daher vorher entfernt werden. In condensirter Milch lässt sich Rohrzucker nach dem Fällen mit Bleiessig nachweisen.

Ueber die *Möglichkeit eines Bleigehaltes im Rübenzucker;* von Altschul[7]). Es dürfte angezeigt erscheinen, angesichts der

1) Sugar Cane 1895. XXVII. 216 u. 312. 2) ebenda 378.
3) Journ. Amer. Chem. Soc. 1895, 320. 4) ebenda 312.
5) Apoth. Ztg. 1894, 984. 6) Rép. de Pharm. 1895, 346.
7) Pharm. Centralh. 1895, 707.

in Aussicht stehenden Verwendung von Bleiverbindungen in der Zuckerindustrie eine *Prüfung des Zuckers auf Bleigehalt resp. Metallgehalt in das Arzneibuch aufzunehmen*, um wenigstens auf pharmaceutischem Gebiete jede Möglichkeit auszuschliessen, dass die eingangs erwähnte Befürchtung eines Bleigehaltes im Rübenzucker einen Anschein von Berechtigung erlangen könne.

Zur *gewichtsanalytischen Bestimmung der Lävulose* verwendet O. Sulc[1]) folgende Lösungen: Lösung I: 69,278 g krystall. Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5H_2O$) zu 1 Liter gelöst; Lösung II: 346 g Seignettesalz und 250 g Natriumhydrat zu 1 Liter gelöst. 25 cc der Lösung I, 25 cc der Lösung II und 50 cc Wasser werden zum Sieden erhitzt, dann 25 cc der Zuckerlösung zugegeben, 15 Minuten gekocht, abgekühlt und filtrirt. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate wurde zwischen den Lävulosemengen x und den zugehörigen Kupfermengen y folgende Gleichung berechnet: $y = 1{,}08 + 1{,}9674\,x - 0{,}001054\,x^2$. Die hiernach berechnete Tabelle weicht von der bekannten Lehmann'schen etwas ab.

Wendet man eine Kalilauge enthaltende Fehling'sche Lösung an, so erhält man nach Versuchen von T. A. Glendinning[2]) bei der *Bestimmung der Maltose* eine grössere Menge Kupferoxydul als bei Verwendung einer Natronlauge enthaltenden; auch ist das ausgefällte Kupferoxydul dunkler roth und setzt sich weniger schnell ab. Bei der Bestimmung der Dextrose und des Invertzuckers ist es gleichgültig, ob Kalilauge oder Natronlauge in der Fehling'schen Lösung enthalten ist.

Eine neue *quantitative Bestimmung der Glykose* hat F. Gaud[3]) angegeben: 50 cc Fehling'scher Lösung werden mit 50 cc Wasser aufgekocht und auf dem Wasserbade mit 25 cc der auf etwa 1% Zucker verdünnten, zu prüfenden Flüssigkeit versetzt, nach 10 Minuten das noch blaue Gemisch vom Niederschlag dekantirt, letzterer mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser sich gegen Phenolphtaleïn neutral erweist, dann der Niederschlag in ein 25 cc-Kölbchen gespült, bis zur Marke aufgefüllt und Kölbchen nebst Inhalt gewogen; bezeichnet P das Gewicht der Flüssigkeit sammt Niederschlag und $V_1$ deren Volum (25 cc), ferner $\Delta$ die Dichte des Niederschlages (Kupferoxydul = 5,881) und d die Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur, so ist das Gewicht des Kupferoxyduls

$$= \frac{P - V_1\,d.}{1 - \frac{d}{\Delta}}$$

Bei genauer Berücksichtigung der Temperatur soll der Fehler kleiner als $^1/_{1000}$ sein.

Zur *gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers* sammelt G. Oppermann[4]) das nach dem üblichen Verfahren abge-

1) Böhm. Zeitschr. Zuckerind. XIX, 316. 2) Journ. Chem. Soc. 1895. 999. 3) Compt. rend. T. 119, 478. 4) Apoth. Ztg. 1895, 216.

schiedene Kupferoxydul in dem bekannten Asbestfilterröhrchen, wäscht es vollkommen aus, löst es dann in möglichst wenig mässig concentrirter Salpetersäure und fällt aus der Lösung das Kupfer elektrolytisch, wäscht, trocknet und wägt es.

Das *Soldaini'sche Reagens (Kupferkaliumcarbonatlösung) zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten* ist von H. Ost[1]) verbessert worden und enthält in 1 Liter 17,5 g krystallisirtes Kupfersulfat, 250 g reines Kaliumcarbonat, 100 g reines Kaliumbicarbonat. Die Kupfersulfatlösung ist langsam in die Lösung der Kaliumcarbonate einzutragen, damit keine grösseren Mengen Kohlensäure entweichen. Falls die fertige Lösung nicht ganz klar ist, wird sie durch Asbest oder Papier filtrirt, unter Beseitigung des ersten Filtrats. Die Anwendung dieser neuen Kupferkaliumcarbonatlösung geschieht in folgender Weise: 100 cc der Lösung werden mit 50 cc der verdünnten Zuckerlösung in einem Erlenmeyer'schen Kolben auf einem Drahtnetze rasch zum Sieden erhitzt, 10 Minuten gekocht, rasch abgekühlt und mit der Strahlpumpe durch ein Asbestrohr filtrirt. Man wäscht einmal mit etwas Kaliumcarbonatlösung (dies ist aber nur nöthig, wenn die Lösung noch sehr blau ist), dann mit heissem Wasser, zuletzt mit Alkohol aus, trocknet gut, erhitzt zum Glühen und reducirt im Strom von arsenfreiem Wasserstoff. Das Verhältniss des reducirten Zuckers zu den verschiedenen Zuckerarten ist von Ost in einer Tabelle ersichtlich gemacht worden (es mögen hier nur einige Angaben Platz finden):

| Kupfer. | Dextrose. | Lävulose. | Invertzucker. | Maltose. |
|---|---|---|---|---|
| 435 | 152,3 | 145,9 | 147,5 | 263,7 |
| 400 | 134,9 | 128,7 | 131,6 | 235,6 |
| 300 | 93,8 | 87,5 | 90,9 | 170,3 |
| 200 | 60,7 | 57,0 | 59,9 | 112,9 |
| 100 | 30,7 | 29,0 | 30,0 | 57,9 |

Der *Einfluss der Luft auf die Menge des bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der reducirenden Zuckerarten mittels Fehling'scher Lösung ausgeschiedenen Kupferoxyduls* ist nach Versuchen von J. Kjeldahl[2]) sehr erheblich; je mehr die Reactionsflüssigkeit mit der Luft in Berührung ist, um so mehr Kupferoxydul wird oxydirt und wieder aufgelöst. Ob man die Flüssigkeit vor dem Filtriren abkühlt oder nicht, ist ohne Einfluss auf das Ergebniss. Nach dem Gebrauche wird das Filterröhrchen der Reihe nach mit verdünnter Salpetersäure, starker Salpetersäure und warmem Wasser behandelt, dann an der Saugpumpe mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Wasserstoffstrome geglüht. Bei längere Zeit benutzten Filterröhrchen beträgt der Gewichtsverlust für jede Analyse 0,8 mg. Die weiteren Untersuchungen des Verfassers beziehen sich auf die bei der Einwirkung der Fehling'schen Lösung und von Natronlauge auf die Zuckerarten entstehenden Säuren.

1) Chem. Ztg. 1895. 1783, 1829. 2) d. Chem. Ztg. 1895. Rep. 218.

Als *geeignetste Wägungsform des Kupferoxyduls bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung* empfiehlt Rudolf Hefelmann[1]) die Sammlung desselben in einem Gooch'schen Tiegel, Oxydation zu Kupferoxyd und Wägen des letzteren.

Das Asbestpolster wird aus langfaserigem Asbest wie folgt hergestellt. Der Asbest wird zerzupft und mit der Scheere in 5 mm lange Stücke zerschnitten. Nach Auslese der gröbsten, nicht zu zerfasernden Stücke kocht man den zerschnittenen Asbest mit 10%ig. Natronlauge aus, giesst Asbest sammt Natronlauge in eine geräumige Flasche, verdünnt mit 1 L. Wasser, schüttelt heftig um, lässt den Asbest absitzen, hebert die trübe, überstehende Flüssigkeit ab und wiederholt nach Zugabe von Wasser die Operation. Nach mehrmaligem Auswaschen des Asbestes saugt man denselben über einer Witt'schen Filterscheibe mit Papierfilterdecke ab, löst denselben mechanisch von dem Papier und kocht denselben mit Königswasser aus. Die Waschoperation erfolgt wie nach der Laugenbehandlung. Schlieslich schlämmt man das feine Fasermaterial durch Schütteln der Flasche auf, bringt dasselbe unter Zurücklassung gröberer Theile in der Flasche auf ein Witt'sches Filter, entsäuert vollständig durch kochendes Wasser, saugt ab und glüht das verfilzte Fasermaterial in nicht zu grossen Portionen im Platintiegel. Das geglühte Fasermaterial wird, und zwar 2—2,5 g auf 1 Liter, in mit Wasser gefüllte Vorrathsflaschen gegeben, durch Umschütteln fein zertheilt und hingestellt. Vor dem Gebrauche schüttelt man die Flasche um und giesst jedesmal 10 cc der Aufschwemmung mittels Mensur in den Gooch-Tiegel. — Zur Vorbereitung des Filtrirtiegels verfährt man wie folgt: Der vom Schuh befreite Gooch-Tiegel wird in einen über einen Trichter (oder abgesprengte 50 cc-Pipette) gezogenen Gummiring eingesetzt. Der Trichter sitzt luftdicht in einem Gummipfropfen der Saugflasche. Man giesst nun die 10 cc Asbestaufschwemmung, ohne zu saugen, auf, und saugt erst mässig an, wenn sich nur noch 1—2 cc Wasser im Tiegel befinden. Der Asbest vertheilt sich als gleichmässiges Polster auf dem Siebboden. Nun legt man die Siebscheibe auf das Polster, saugt stärker und lässt zwei Tiegelfüllungen Wasser durch das Polster fliessen, um ganz sicher zu sein, dass alle etwa durchgehenden Partikelchen des Polsters entfernt werden. Der so präparirte Tiegel wird nach Abstellung der Pumpe aus dem Gummiring entfernt. 5 Minuten im Trockenschrank oder auf einer Asbestplatte getrocknet, 5 Minuten bei angesetztem Schuh über voller Bunsenflamme geglüht und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. — Zur Ausführung der Zuckerbestimmung scheidet man das Kupferoxydul nach Allihn's Vorschrift ab und filtrirt es durch den wie oben präparirten Gooch'schen Tiegel, wäscht es mit kochendem Wasser aus, bis das Filtrat Cu-frei und neutral abläuft, wobei die letzten Reste des $Cu_2O$ in der Porzellanschale mit einigen kleinen Fetzen aschefreien Filtrirpapieres besser als mit einer Federfahne oder Glasstab mit Gummischuh entfernt werden. Nach völligem Auswaschen unter voller Saugwirkung der Pumpe wird der Tiegel mit dem Platinschuh versehen, wie oben getrocknet und darauf offen in schräger Lage zuerst mit kleiner Flamme eine Minute und schliesslich mit voller Bunsenflamme 5 Minuten lang geglüht. Man sorgt nur, dass keine reducirenden Flammengase in den Tiegel gelangen. Bei Anwendung von weniger als 0,5 g $Cu_2O$ ist das Gewicht nach 5 Minuten langem starken Glühen constant.

Ein *neues Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers* hat E. Riegler[2]) angegeben. Statt das Kupferoxydul nach Allihn in metallisches Kupfer überzuführen und zu wägen, empfiehlt Riegler, dasselbe in Salpetersäure zu lösen, wobei es in

1) Pharm. Centralh. 1895, 637.
2) Wien. Med. Bl. 1895, 344; Apoth. Ztg. 1895, 442.

das Oxydsalz übergeht, und dieses nach der Methode von de Haen jodometrisch zu bestimmen.

Behufs *Wägung des bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung gefällten Kupfers als Kupferoxyd* wird nach K. Farnsteiner[1]) das im Asbestfilterröhrchen gesammelte, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschene Kupferoxydul in einem schwachen Luftstrom zu Kupferoxyd oxydirt. Zu dem Zwecke wird das Filterröhrchen mit einer Saugpumpe verbunden und zuerst die Asbestschicht, dann das Kupferoxydul mit voller Flamme erhitzt, wobei plötzlich ein lebhaftes Aufglühen des Kupferoxyduls auftritt; hierauf erhitzt man weiter, bis Asbestschicht und Kupferoxyd eben zu glühen beginnen. Die ganze Operation dauert 3—4 Minuten. Nach diesem Verfahren findet man im Maximum 0,6 mg, im Durschschnitt 0,18 mg, d. h. im Maximum 0,39 %, im Durchschnitt 0,10 % Invertzucker zu wenig. Bei Zuckergehalten unter 25 % fällt der Fehler erst in die zweite Decimale.

Zur *Bestimmung des reducirenden Zuckers nach dem Kupfer-Ammoniakverfahren* verwendet F. W. Pavy[2]) eine Lösung von 4,158 g krystallisirtem Kupfersulfat, 20,4 g Seignettesalz, 20,4 g Aetzkali und 300 cc Ammoniak vom spec. Gew. 0,88 in Wasser zu 1 Liter. 5 oder 10 cc dieser Lösung werden mit 20 cc Wasser in ein Kochflasche gebracht, durch deren Stopfen das Ausflussrohr einer Mohr'schen Bürette und ein Glasrohr zum Entweichen von Luft und Dampf führen. Man erhitzt die Kupferlösung zum Sieden und lässt die auf Zucker zu prüfende Flüssigkeit tropfenweise zufliessen, bis die Kupferlösung entfärbt ist. Das bis zu diesem Zeitpuncte zugeflossene Flüssigkeitsvolumen enthält dann 0,0025 bezw. 0,005 g Glykose.

Zur *Bestimmung des Traubenzuckers* verfährt Zdenek Peska[3]) wie folgt: 6,927 g reines krystallisirtes Kupfersulfat und 160 cc 25 %iges Ammoniak werden mit Wasser zu 500 cc gelöst; andererseits werden 34,5 g Seignettesalz und 10 g Natriumhydrat mit Wasser zu 500 cc gelöst. 50 cc von jeder der beiden Flüssigkeiten werden gemischt, sofort mit 0,5 cc Paraffinöl überschichtet und auf dem Drahtnetze erhitzt; dann lässt man die Zuckerlösung zufliessen. 100 cc der gemischten Lösungen werden durch 0,0821 g Traubenzucker in 0,1 %iger Lösung reducirt. Ausserdem benutzt der Verfasser noch eine zweite Lösung, die halb so stark wie die oben angegebene ist; 100 cc der schwächeren Lösung brauchen zur Entfärbung 0,0440 g Dextrose in 0,5 %iger Lösung. Invertzucker reducirt im Verhältnisse 94,9 : 100 schwächer als Dextrose. Rohrzucker wird durch die Lösung kaum angegriffen.

J. Vogel[4]) untersuchte einige sog. „reine" *Traubenzucker-*

1) Forschungsbericht. Lebensm. u. s. w. 1895, 235.
2) Deutsche Med. Ztg. 1895, 702. 3) Böhm. Zeitschr. Zuckerind. 1895, 372. 4) Chem. Ztg. 1895, 451.

*sorten des Handels*; er stellte das Phenylglykosazon dar und entzog diesem durch kochendes Wasser die anderen Osazone. Sämmtliche untersuchten „chemisch reinen“ Traubenzuckersorten enthielten Maltose bezw. Isomaltose. Auch andere sog. „reine“ Zuckerpräparate des Handels waren unrein; insbesondere enthielten manche Lävuloseproben Pentosen.

Rudolf Hefelmann[1]) bespricht die Crato'schen Untersuchungen[2]) über die *Saccharine des Handels*. Die Anwendung von nur 0,5 g Substanz (nach dem Crato'schen abgekürzten Verfahren) hält er nicht nicht für empfehlenswerth; nach Hefelmann's Verfahren zeigen die directe Bestimmung der Parasulfaminbenzoësäure und die indirecte Bestimmung hinreichend übereinstimmende Ergebnisse; die Abweichungen in den Untersuchungen Crato's lassen sich durch die Annahme erklären, dass das Saccharin nicht vollständig mit Schwefelsäure aufgeschlossen war. Während Crato aus seinen Versuchen schloss, dass in Fahlberg's Saccharin noch ein dritter Körper von ähnlichem Stickstoffgehalt wie die Sulfaminbenzoësäuren enthalten sei, findet Hefelmann, dass der dritte Körper stickstofffrei oder wenigstens stickstoffarm ist; vielleicht besteht er aus o-sulfobenzoësaurem Kalium. Hefelmann untersuchte neuerdings einige Saccharine des Handels. Das Saccharine médicinale pure „300“ (von Gilliard, P. Monnet u. Cartier in Lyon) ist darnach ein unreines, viel Parasäure enthaltendes Präparat. Saccharine médicinale pure „500“ (derselben Firma) und Sulfinidum purum (Heyden) sind chemisch reines Benzoësäuresulfinid. Krystallose (Heyden) ist das krystallisirte Natriumsalz des Saccharins, es ist ebenfalls frei von Parasäure (Schmelzpunct des durch Salzsäure frei gemachten Sulfinids 224°). Charakteristisch für die Reinheit des Saccharins ist der Schmelzpunct 224°; bei der Schmelzpunctbestimmung führe man die Erhitzung rasch bis 220°, da bei langsamem Erhitzen das Saccharin sich zersetzt.

E. Crato[3]) nimmt zu den Ausführungen Hefelmann's Stellung.

R. Seifert[4]) wendet sich gegen die *Bezeichnung der Saccharine des Handels* als „300 fach“ oder „500 fach süssend“ u. s. w., die ganz willkürlich und ungenau seien. Der Handelswerth der Saccharine ist durch ihren Gehalt an eigentlichem Benzoësäuresulfinid bestimmt.

Nach Burchard und Seifert[5]) ist die *conservirende Wirkung des Saccharins* practisch ohne jede Bedeutung, weil man, um sie zu erzielen, soviel Saccharin anwenden müsste, dass die damit versetzten Lebensmittel ungeniessbar würden.

Seifert[6]) wendet sich in einer weiteren Mittheilung gegen die Ausführungen Crato's.

1) Pharm. Centralh. 1895, 219. 2) ebenda 1894, 725.
3) ebenda 1895, 396. 4) ebenda 321.
5) ebenda 365. 6) ebenda 435.

## Cacao. Chokolade. Kola.

*Cacaobohnen und Cacaofabrikate.* Cacaomasse, Cacaopulver, Chokoladen, Cacao- und Chokoladensurrogate, Converture (Ueberzugsmasse); Untersuchung und Beurtheilung nach den Entwürfen für den Codex alimentarius Austriacus[1]).

*Fortschritte in der Fabrication von Chokoladen und diesen verwandten diätetischen Producten;* von P. Zipperer[2]).

Das am 1. April 1895 in Kraft getretene belgische Gesetz regelt den *Verkehr mit Cacao und Chokolade* wie folgt:

Cacao in Pulverform muss noch mindestens 20% Cacaobutter enthalten.

In dem sogenannten löslichen Cacao (Cacao alcalinisé) darf der Zusatz von Alkalicarbonat 3% des fertigen Präparates nicht übersteigen. Die Bezeichnung eines solchen Productes als „alcalinisé" für den Export wird nicht verlangt.

Chokolade muss mindestens 35% Cacaomasse enthalten, neben Zucker, mit und ohne Zusatz von Gewürzen. Bei Producten, welche ausserdem noch andere Stoffe enthalten, müssen diese Stoffe auf der Etikette angegeben sein, ausser wenn in der Bezeichnung das Wort Chokolade nicht vorkommt. Handelt es sich um Chokolade in Tafeln, so muss jede Tafel mit dieser Bezeichnung in der Masse selbst versehen sein.

Producte, welche weniger als 35% Cacaomasse enthalten, dürfen nur unter der Bezeichung Chokoladebonbons oder mit einer das Wort Chokolade ganz ausschliessenden Bezeichnung versehen sein.

Diese Bestimmungen gelten nur für Chokolade in Tafeln, Blöcken, Pulver, nicht für Crême-Chokolade, Pralinés, Pastillen und andere Conditorpräparate.

Zur *Definition des Begriffes „Chokolade"*. F. Filsinger[3]) versteht unter Chokolade das gewerbegerecht hergestellte Gemisch aus den gerösteten und enthülsten Cacaobohnen und Zucker, eventuell mit einem Zusatz von Cacaobutter und Gewürz. Für die billigen Chokoladensorten kann ein geringer Zusatz von Cacaobutter als Bindefett eines grösseren Zuckerzusatzes nicht entbehrt werden und ändert noch nicht den Charakter der Chokolade als einer reinen Waare, da die Cacaobohnen selbst 45—55% ihres Gewichtes an Cacaobutter enthalten. Das mit diesem Zusatz als Bindemittel für einen übermässigen Zuckerzusatz Missbrauch getrieben werden kann, ist zuzugeben, allein zur Zeit besteht noch keine Grenze für den Cacaogehalt der Chokoladen; es bleibt daher nichts anderes übrig, als dem soliden, ehrlichen Geschäftsgebrauch das Innehalten ebenso beschaffener Grenzen anzuvertrauen, bis später der Gebrauch einer procentischen Gehaltsangabe für Cacao und Zucker auf den Umhüllungen der Erzeugnisse üblich geworden sein wird. Als erlaubten „fremden" Zusatz betrachtet Filsinger die Verwendung tadellosen Getreidemehles unter der Bedingung der Angabe (deutliche, zweifelausschliessende Angabe auf der Verpackung oder Umhüllung.

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 101. 2) Chem. Ztg. 1895. XIX. 452. 3) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 255.

Die *chemische Untersuchung einiger Cacaosorten des Handels* hat W. E. Ridenour[1]) ausgeführt. Die Untersuchung auf Fett, Albumin, Glykose, Stärke, Lignin, Cellulose, Extractivstoffe, Feuchtigkeit, Asche geschah nach den üblichen Methoden, die Bestimmung des Theobromingehalts nach P. Süss (Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 57). Es wurden folgende Handelssorten untersucht: Bahia, Surinam, Java, Trinidad, Ariba, Caracas, Granada, Tobasco, Machalle und Maracaibo. Das durchschnittliche Gewicht der einzelnen Bohnen schwankte zwischen 0,856 g (Bahia) und 1,447 g (Caracas) und die übrigen vorher angeführten Bestandtheile waren im Durchschnitt in folgenden Mengen vertreten: Fett 36,81—50,95; Theobromin 0,75—1,16; Eiweissstoffe 7,50—12,69; Glykose 0,42—2,76; Saccharose 0,28—6,37; Stärke 1,35—7,53; Lignin 3,28—7,86; Cellulose 11,32—16,24; Asche 2,71—4,36; Feuchtigkeit 1,55—6,60; Extractivstoffe (aus der Differenz berechnet) 5,84—13,50 %.

Eine grössere Anzahl *Cacaosorten des Handels* hat auch Fl. Yaple[2]) genau untersucht. Die erhaltenen Durchschnittswerthe, auf Trockensubstanz berechnet, sind folgende:

| | | Van Houten | Blocker |
|---|---|---|---|
| Feuchtigkeit . . . | 4,11 % | 4,53 % | 4,64 % |
| Asche . . . . . | 5,51 „ | 8,19 „ | 6,70 „ |
| Fett . . . . . | 32,33 „ | 29,78 „ | 31,78 „ |
| Extract . . . . | 6,94 „ | 9,88 „ | 7,70 „ |
| Theobromin . . . | 0,94 „ | 0,69 „ | 1,22 „ |
| Stärke . . . . . | 17,43 „ | 21,26 „ | 15,90 „ |
| Eiweissstoffe . . . | 14,56 „ | 17,03 „ | 16,87 „ |

Der hohe Aschengehalt der Marke van Houten und Blocker lässt darauf schliessen, dass anorganische Stoffe zum sog. Aufschliessen verwendet worden waren.

Der *Fettgehalt der Cacaoschalen* wird von verschiedenen Autoren zwischen 3—10 % schwankend angegeben, es gilt dies aber nur für die Schalen, während der Abfall der Chokoladenfabriken, welcher ausser den Schalen auch Keime u. s. w. enthält, daran viel reicher ist und nach Verf. bis zu 15 % gefunden wurde. Während eine von F. Filsinger[3]) selbst dargestellte *Cacaoschalen-(Abfall-)Butter* ein dem normalen Cacaofett vollständig entsprechendes Verhalten zeigt, weicht das im Handel als Schalenbutter bezeichnete Präparat durch erhöhte Jodzahl, etwas scharfen Geschmack, und auch etwas verändertes äusseres Ansehen (graugelbe Farbe) von derselben ab. Verf. gelang es, die Ursache dieser Verschiedenheit durch Ermittelung der Säurezahl nachzuweisen, indem diese theilweise anormale Butter ausserordentlich hohen Säuregrad aufwies (bis 56° Burstyn, gegen 6,67 bei normaler Butter). Durch Entsäuerung dieser ranzigen Butter konnte Cacaofett mit normaler Jodzahl erhalten werden. Für die Beurtheilung der Cacaobutter stellt es sich demnach als wichtig

1) Am. Journ. of Pharm. 1895, 207. 2) ebenda 318; Chem. Ztg. 1895, Rep. 240. 3) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 421.

heraus, bei Butter mit hoher Jodzahl jedesmal die Säurezahl zu ermitteln und noch nachher die Jodzahl der entsäuerten Butter zu bestimmen. Für die Entsäuerung empfiehlt Verf. das Verfahren, das Bach für Olivenöl angegeben hat. Auch die Behandlung mit Magnesia (mit Wasser zu einem Brei angerieben) empfiehlt sich nicht nur für den Laboratoriumsversuch, sondern auch in der Fabrikspraxis.

Zur *mikroskopischen Prüfung der Chokolade* pulvert man nach E. Guenez[1]) 1 g Chocolade fein und zieht mehrmals mit Aether aus, den man vorsichtig decantirt. Den Rückstand schüttelt man mit 20 cc Wasser aus, um den Zucker zu entfernen. Nach 10 Minuten Ruhe giesst man 15—16 cc Flüssigkeit ab und prüft direct unter dem Mikroskop.

Der *holländische Cacao der Gesellschaft „Einem" in Moskau* unterscheidet sich nach Untersuchungen von J. Mörbitz[2]) seiner chemischen Zusammensetzung, wie auch seiner Verdaulichkeit nach nicht von anderen, wohl aber in Bezug auf Wasserlöslichkeit (100°), welche bei demselben zu 21,45 %, darunter 4,5 % Mineralstoffe, gefunden wurde.

*Nähr-Malz-Cacao und -Chokolade* der Firma Hans Maether u. Co. in Berlin. Durch Zusatz von Malzextract wird in diesen Präparaten ihre leichtere Verdaulichkeit und bessere Ausnutzung im Organismus herbeizuführen gesucht[3]).

*Theobrominat* ist dazu bestimmt, „das eigentliche Cacao-Aroma aufzubessern und geringeren Cacaosorten das Aroma des Guajaquil-Cacao zu verleihen. Nach Untersuchungen von Schimmel u. Co.[4]) ist das Theobrominat eine 15 %ige spirituöse Lösung von Corianderöl.

*Verfahren zum Mischen eiweisshaltiger Stoffe mit Chokolade oder Cacao.* D. R.-P. 82434 für M. B. von Donat in Berlin. Die mit trockenem Eiweiss versetzte Chokolade oder Cacaomasse wird mit einer leichtflüchtigen Flüssigkeit, welche Eiweiss nicht löst, wie Benzol, Ligroin, Aether, Aceton, Methyl- oder Aethylalkohol befeuchtet und nach vollzogener Mischung die Flüssigkeit verdunstet.

Die *chemische Zusammensetzung der Kolanuss* ist von C. Uffelmann und A. Bömer[5]) wie folgt ermittelt worden: Wasser 13,35, Gesammtstickstoff 1,53, Proteïn (ges. N — Coffeïn N X 6,25) 5,91, Coffeïn einschliesslich Theobromin 2,08, Aetherextract 1,35, Stärke 45,44, Gerbsäure 3,79, Holzfaser 7,01, sonstige N-freien Extractstoffe 18,21, Mineralstoffe 2,90. Das Coffeïn wurde nach Mulder bestimmt, doch wurde das Pulver nicht mit Wasser, sondern mit 5 %iger Schwefelsäure ausgekocht. Die Stärke wurde durch Erhitzen im Dampftopf gelöst und nach der Inversion als Dextrose gewichtsanalytisch bestimmt. Die Gerbsäure wurde nach Fleck bestimmt, mit der Modification, dass 5 g im 500 cc-Kolben eine Stunde lang mit etwa 200 cc Wasser gekocht wurden, worauf auf 500 cc aufgefüllt und in 200 cc Filtrat die Gerbsäure gefällt wurde. Zucker wurde nur in Spuren gefunden. Den wesentlichen Bestandtheil — Kolarot — haben Verf. nicht berücksichtigt.

---

1) Rev. intern. des fals. 1895, 84. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 49. 3) Apoth. Ztg. 1895, 869. 4) Ber. 1895, April. 5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 710.

Eine von J. O. Schlotterbeck und J. W. Knox[1]) ausgeführte *Analyse der Kola* ergab 3,35 Asche. 1,83 Coffeïn, 0,0357 Theobromin, 7,225 Proteïnstoffe, 0,09 ätherisches Oel, 3,15 Gerbsäure, 3,872 Zucker, 0,735 Fett und 35,26 Stärkemehl und Isomere des Stärkemehles.

Der *Tanningehalt* der Kola betrug nach Untersuchungen von N. L. Thompson[2]) in den trocknen 1,86, in den frischen 2,85 %. Der *Alkaloïdgehalt* war folgender:

| | Trocken | | Frisch |
|---|---|---|---|
| Chloroform-Methode | 1,08 | 0,59 | 1,84 |
| Angesäuertes Wasser | 1,46 | 0,80 | 1,96 |
| Lloyd's Methode | 1,46 | — | 1,73 |

## Kaffee.

Die *Entwickelungsgeschichte der Frucht und des Samens von Coffea arabica L.;* von Hanausek[3]).

Ein neues im Kaffee enthaltenes *Alkaloïd, Coffearin*, hat P. Poladino[4]) dargestellt und beschrieben.

*Coffeïn und Kaffeegerbsäure der Kaffeepflanze;* von Gaucher[5]). Schmelzpunct und Verflüchtigungspunct des Coffeïns liegen nach dem Verf. zwischen 177–178 und 220—229°. Während die Kaffeegerbsäure sich in allen Theilen der Pflanze vorfindet, ist das Coffeïn nur in den Samen (Embryo und Eiweiss) und Blättern (Mesophyll) nachzuweisen. Junge Pflanzen ohne Chlorophyll enthalten kein Coffeïn; im Fruchtperikarp, in der Wurzel und den Stengeln von im Gewächshaus gezogenen Pflanzen vermochte Verf. Coffeïn nicht aufzufinden

*Kaffee und Kaffeesurrogate; Untersuchung und Beurtheilung nach dem Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus*[6]).

*Untersuchung und Beurtheilung von Kaffee und Kaffeesurrogaten nach den Beschlüssen des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker*[7]).

*Beschlüsse der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie über die Kaffeesorten und Kaffeesurrogate des Handels*[8]).

Die Association belge des chimistes beschloss einem Bericht von Herlant zu Folge die Regierung zu ersuchen, um den *Fälschungen im Kaffeehandel* zu begegnen, das Rundschreiben vom 24. Juli 1894 zu modificiren und zwar: 1. Färben des Kaffees vor oder nach dem Rösten ist verboten. 2. Fetten des Kaffees darf nur mit Nährfetten ausgeführt werden. 3. Die Asche soll für gebrannten Kaffee nicht mehr als 5 % betragen[9]).

Die *Anwesenheit von Pyridin in den Röstproducten des Kaffees* ist von A. Monari und L. Scoccianti[10]) neuerdings constatirt worden.

---

1) Pharm. Rundschau, New-York 1895, 204. 2) Pharm. Journ. Transact. 1895, 518. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg., Waar. 1895, 277. 309. 325. 4) Gazz. chim. ital. 1895, 104; Chem. Ztg. 1895, Rep. 155.
5) Rép. d. Pharm. 1895, 341. 6) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 87. 149; Pharm. Centralh. 1895, 229. 323; Viertelj. Fortschr. Nahr. u. s. w. 1895, 195. 7) Schweiz. Wochensch. f. Chem. u. Pharm. 1895, 423; Pharm. Ztg. 1895, 853; Viertelj. Fortschr. Nahr. u. s. w. 1895, 534.
8) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 385. 9) Chem. Ztg. 1895, 2125.
10) L'Orosi 1895, 88; Apoth. Ztg. 1895, 397.

A. Stutzer[1]) wendet sich gegen die übermässige Anwendung von *Zucker* in der Kaffeerösterei, welche über die ursprüngliche Absicht des Haltbarmachens hinaus heute vielfach zwecks *Beschwerung des Kaffees* und Verdunkelung seiner ursprünglichen Beschaffenheit angewendet wird. Es ist daher eine Regelung dieser Angelegenheit anzustreben und die zulässige Menge des Zuckers festzulegen. Der Verband von Kaffee-Grosshändlern hat ungefähr folgende dankenswerthe Grundsätze aufgestellt:

„Jede Beschwerung des Kaffees mit fremdartigen Stoffen wollen wir in Zukunft unbedingt vermeiden. Geringe Zusätze behufs Conservirung sollen dagegen zulässig sein, indess darf die Menge des Zusatzes 1 % vom Gewichte des Rohkaffees nicht übersteigen. Die äussere Beschaffenheit der gerösteten Kaffeebohnen darf durch den Zusatz nicht verändert sein, damit der Käufer in der Lage ist, etwaige schlechte und unreife Kaffeebohnen sofort zu erkennen.“

Günstiger als über die Verwendung des Zuckers zu gedachtem Zweck spricht sich Verf. über das von ihm und Kayser untersuchte Extract aus, welches aus dem Fruchtfleisch der Kaffeefrucht hergestellt wird, und das seinem hohen Preis nach nie als Beschwerungsmittel Verwendung finden kann. Ausserdem verdeckt dieses Mittel nicht die ursprüngliche Beschaffenheit des Kaffees und erfüllt gleichwohl den Zweck vollständiger Conservirung, indem nach den Angaben des Verf. selbst nach mehreren Wochen Oel nicht ausgeschwitzt war, also vollständige Haltbarmachung ohne Beschwerung damit erreicht werden kann. Ausserdem soll der Geschmack geringer Kaffeesorten durch die Anwendung dieses Mittels, welches ja in gewisser Beziehung zur Kaffeefrucht steht, wesentlich gebessert werden.

Untersuchungen über den *Gehalt der Kaffeebohnen an Fett, Zucker und Kaffeegerbsäure* haben E. Herfeldt und A. Stutzer[2]) angestellt. Bei der Bestimmung des Fettgehaltes wurde bei einer Sorte die auffallende, noch nicht erklärte Erscheinung beobachtet, dass der Fettgehalt nach dem Rösten des Kaffees grösser als vorher war und zwar bedeutend grösser als der Gewichtsabnahme durch das Rösten in Folge des Verlustes von Wasser u. s. w. entsprechen würde. Der Brennverlust betrug durchschnittlich 18 %, die Zunahme des Fettgehaltes jedoch in einem Falle (Santoskaffee) 66 %. Die Verseifungszahlen scheinen darauf hinzuweisen, dass Fette und keine Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls in dem zur Extraction benutzten Aether löslich sein würden, beim Rösten dieses Santoskaffees neu entstanden sind. (Andererseits ist die bei einem Javakaffee bei ebenfalls 18 % Brennverlust beobachtete Abnahme des Fettgehaltes im gerösteten gegenüber dem rohen Zustande um 18 % auffallend.) — Die Annahme, dass in den rohen, ungebrannten Kaffeebohnen fertiggebildeter Zucker nicht vorhanden ist, bestätigten Herfeldt und Stutzer durch Versuche. Der Zucker ist vielmehr nur als Glykosid — in der Kaffee-

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 447. 2) ebenda 469.

gerbsäure — in den Kaffeebohnen enthalten. — In Folge der Annahme, dass die Intensität des Aromas gebrannter Kaffeebohnen und damit die Qualität der einzelnen Sorten in einem gewissen Zusammenhang mit der Menge der in demselben vorhandenen Kaffeegerbsäure stehe, suchten Herfeldt und Stutzer eine Methode zur quantitativen Bestimmung der letzteren zu ermitteln. Die Versuche, den aus der Kaffeegerbsäure abspaltbaren Zucker zu bestimmen oder aus der Kaffeegerbsäure die Kaffeesäure mittels Bromwasser als Bromkaffeesäure abzuspalten, führten zu keinem befriedigenden Ergebniss.

Ein wesentlicher *Unterschied zwischen dem aus rohem und dem aus gebranntem Kaffee hergestellten Kaffeefett* konnte von E. Späth[1]) nicht nachgewiesen werden; da das Oelen der Kaffeebohnen nur bei dem gebrannten in Frage kommt, so sollen im Nachstehenden auch nur die Werthe für das aus gebranntem Kaffee dargestellte Fett von dunkelbrauner Farbe wiedergegeben werden. Verseifungszahl 177,6—179,4 (bei stärker gebranntem Kaffee 180,1); Jodzahl 88,9—89,8; Reichert-Meissl'sche Zahl für 5 g Fett cc $^1/_{10}$ KOH 1,76—1,98; freie Säure für 100 g Fett cc $^1/_1$ KOH 12,9—13,4; Oelsäure berechnet 3,63—3,77; Refractometer (Zeiss) bei 25° 76,5—77,5°; Brechungsindex 1,4762—1,4768. (B. Fischer [Jahresber. über das Untersuchungsamt Breslau 1894] bestimmte in einem Falle, in welchem ein Kaffee auf einen Zusatz von Paraffinöl zu untersuchen war, die Verseifungszahl des im reinen Kaffee vorkommenden Fettes vorher zu 191,6.) Was die *Prüfung eines Kaffees auf einen Zusatz von Oel, Fett, Mineralöl* betrifft, so dürfte nach Späth dieselbe am besten und sichersten zum Ziele führend, in der Weise vorzunehmen sein, dass man 100—200 g des Kaffees mit niedrigsiedendem Petroläther kurze Zeit (10 Minuten) stehen lässt, die Lösung abgiesst und den Kaffee noch einige Male mit Petroläther behandelt, um sicher zu sein, alles den Bohnen anhaftende Fett in Lösung gebracht zu haben. Die ätherische Lösung verdunstet man, schüttelt den Rückstand mit warmem Wasser aus, nimmt das isolirte Fett mit Petroläther auf, filtrirt diese Lösung und bestimmt im getrockneten Fette die Verseifungszahl oder die Jodzahl. Auch die refractometrische Prüfung des gewonnenen Fettes vermag Aufschluss zu geben, ob reines Kaffeefett vorliegt oder nicht. — Was die Frage der Zulässigkeit eines solchen Oel- oder Fettzusatzes, oder wie es technisch genannt wird, das Glänzendmachen des Kaffees anbelangt, so sind darüber wohl die Ansichten getheilt; ein Glänzendmachen mit Paraffinöl ist selbstverständlich immer zu verbieten. In den Entwürfen für den Codex alimentar. Austriac. sind die genannten Zusätze, wie auch das Glasiren mit Zucker verboten.

A. Lamal[2]) berichtet über die *Verfälschung von havarirtem*

1) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895.
2) Annal. de Pharm. 1895, 429.

*Kaffee mittels Talcum.* Zur Feststellung einer solchen Fälschung wird der Kaffee unter häufiger Bewegung mit Wasser macerirt, alsdann auf ein Sieb mit weiten Maschen gebracht, das Waschwasser, nachdem es noch ein feineres Sieb passirt hat, in einem konischen Gefäss gesammelt, das sich absetzende Talcum nacheinander mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen, auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Nachdem man die noch anhaftende organische Substanz durch mässiges Erhitzen im Tiegel zerstört hat, bestimmt man auf dem gewöhnlichen Wege Kieselsäure und Magnesium.

L. Scoccianti[1]) fand einen havarirten Kaffee mit Bleichromat gefärbt, das wahrscheinlich mit gelbem Wachs und mit Mineralfarben, die viel Eisen, Phosphate und Kieselsäure enthalten, gemischt war. Um eine *Färbung des Kaffees mit Bleichromat* zu erkennen, wäscht man ihn mit verdünnter Kalilauge, die das Bleichromat löst. Aus dem Filtrat wird durch Ansäuern mit Essigsäure das Bleichromat ausgefällt, das nach den bekannten Methoden weiter zu identificiren ist.

*Erkennung von havarirtem Kaffee* nach E. Vinassa[2]). Guter Kaffee beginnt bei Erwärmung bald zu keimen, wenn er vorher mit Wasser und Salzsäure durchfeuchtet wurde; havarirter Kaffee besitzt diese Eigenschaft nicht mehr.

*Analysen von Kaffee-Extracten des Handels* hat F. Jean[3]) veröffentlicht.

Die kleinen, rundlich eiförmigen, von zwei Seiten abgeplatteten, glänzend gelbbraunen Samen von Cassia occidentalis und wahrscheinlich auch der durch behaarte Blätter davon verschiedenen Cassia hirsuta bilden geröstet den *Fedegoso-Parakaffee*, auch *Negerkaffee* oder *Mogdadkaffee* genannt, der seit langer Zeit in Brasilien und Argentinien als Zusatz zum Kaffee dient und auch nach Europa als Kaffeesurrogat gekommen ist. Die Samen einer anderen Cassia dienen unter dem Namen Taperiba in Paraguay zu demselben Zwecke. Der ganze Embryo und der Inhalt der Endospermzellen färbt sich, wie M. Elfstrand[4]) mittheilt, mit concentrirter Schwefelsäure gelblich roth, was möglicher Weise auf das Vorhandensein von Chrysophansäure deutet. Gerbsäure ist nicht vorhanden, dagegen reichlich Eiweiss, ausserdem Gerbsäure und Membranschleim.

*Ibo-Kaffee* ist nach Mittheilungen von K. Schumann[5]) ein Gemisch von offenbar mehreren Varietäten einer Art oder mehreren Arten der Coffea L. Samen von anderen Gattungen der Rubiaceae, wie z. B. Polysphaeria, sind darin nicht nachweisbar. Dem äusseren Ansehen nach stimmt der grösste Theil des Samens mit Bohnen geringer und mittlerer Grösse von Coffea arabica, dem echten Kaffee, überein; viele haben die sogenannte Moccaform, d. h. sie sind rein elliptisch, nicht planconvex; sie stammen aus einsamigen Beeren. Im übrigen sind sie von recht verschiedener Grösse. Sehr auffallend sind unter den Bohnen solche von schlanker Gestalt, welche an beiden Seiten zugespitzt sind oder nur an einer Seite eine deutliche Spitze zeigen. Diese Formen erinnern, allerdings in vergrössertem Maasse, an die Samen einer wilden Kaffee-Art, welche Stuhlmann aus Usambara und zwar aus Marui eingesandt hat, und welche Schumann für die schon von Loureiro aus Ostafrika beschriebene Coffea Imguebariae gehalten hat.

---

1) Bollett. chim. farm. 1895, 706. 2) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 192. 3) Rev. Chim. anal. appliq. 1895, III, 164; Chem. Ztg. 1895, Rep. 275. 4) Upsala Läkareför. Förh. Bd. 30. 558.
5) Notizbl. des Kgl. Bot. Gart. u. Mus. in Berlin 1895, No. 3.

*Nussbohnen-Kaffee* von Gebr. Schmidt Nachf. in Bockenheim gleicht in Farbe dem Kaffee (er ist caramelisirt) und ähnelt im Geruch und Geschmack einem etwas verlegenen gebrannten Kaffee. Während aber Kaffeebohnen beim Kauen bekanntlich zerspringen, zeigt sich der Nussbohnen-Kaffee beim Kauen weich und mehlig; er lässt sich sogar zwischen den Fingern zu einem feinen fettigen Pulver zerdrücken. Wie E. Utescher[1]) mittheilt, enthält die Handelswaare die kaffeeähnlichen Bohnen nur vereinzelt, der grösste Theil besteht aus kleineren Bruchstücken der Samenhälften der Erdnuss (s. auch Jahresber. 1894).

A. Röhrig[2]) theilt *Analysen der rohen Erdnussbohne*, der theilweise entölten und gerösteten Bohne, wie sie als Pea-nut zu Genusszwecken Verwendung findet, und endlich der *entölten Erdnuss*, als *Kaffee* gebrannt, mit. Den von ihm ermittelten Zahlen fügt er noch zum Vergleich die Analyse eines rohen und gebrannten Javakaffees nach König bei. Bemerkt sei noch, dass bis jetzt in der rohen Erdnussbohne ein Alkaloïd nicht aufgefunden wurde. Da die Form dieses Productes grosse Aehnlichkeit mit wirklichen Kaffeebohnen besitzt, so hat v. Raumer bereits Veranlassung genommen, auf die Möglichkeit einer *Verfälschung des gerösteten Kaffees mit der gerösteten Erdnussbohne* hinzuweisen. Auch scheint die gewählte Bezeichnung „afrikanischer Nussbohnenkaffee" die Aehnlichkeit in der Form unterstützen zu sollen; diese Bezeichnung ist gewiss nicht geeignet, dieses Product als ein vom Kaffee wesentlich verschiedenes erkennen zu lassen.

Nach einem am 1. März 1895 in Belgien in Kraft getretenen Gesetze sind an *Cichorie* in jeder Form folgende *Ansprüche* zu stellen:

1. Chichorie darf bei 100° getrocknet nicht mehr 15 % an Gewicht verlieren.
2. Sie darf in pulverförmigem Zustande nicht mehr wie 10 %, in gekörntem Zustande nicht mehr wie 8 % Asche hinterlassen.
3. Sie muss mindestens 50 % Trockensubstanz beim Erschöpfen mit heissem Wasser hinterlassen. Das Zufügen von Fetten oder Zucker ist bis zu 2 % gestattet[3]).

## Thee.

*Thee; Untersuchung und Beurtheilung nach dem Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus*[4]).

*Untersuchung und Beurtheilung von Thee nach den Beschlüssen des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker*[5]).

Die verschiedenen Methoden, welche zur *quantitativen Bestimmung des Coffeïns (Theïns) in Theeblättern* empfohlen wurden, sind alle sehr mühsam und brauchen mehr Zeit, als für die völlige Erschöpfung des reinen Alkaloïds nöthig ist. Die einfachste und

1) Pharm. Centralh. 1895, 58. 2) Forschber. Lebensm. Hyg. Pharmakog. 1895, 15; Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 72. 3) Bulletin scientif. et commerc. 1895, 22. 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 85; Pharm. Centralh. 1895, 229. 5) Schweiz. Woch. f. Chem. u. Pharm. 1895, 422; Pharm. Ztg. 1895, 853.

meist practische Methode hat Herlant[1]) angegeben, wobei die leichte Löslichkeit des Theïns in einer 5%igen Natriumbenzoatlösung benutzt wird. Mit dieser Lösung wird die Theekalkmischung zwei Mal hinter einander macerirt, das dabei erhaltene Filtrat wird alsdann mit kohlensaurem Natron zur Entfernung des Kalkes behandelt, wobei gleichzeitig ein Theil der Farbstoffe ausgefällt wird. Die filtrirte Lösung wird drei Mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Das auf diese Weise erhaltene Resultat ist befriedigend, leider wird aber die Theekalkmischung nicht völlig erschöpft, weil ein Theil der alkaloïdhaltigen Natriumbenzoatlösung darin zurückbleibt.

Wie van Ledden-Hulsebosch[2]) ermittelte, löst sich das Theïn in 20 Th. einer 5%igen Natriumbenzoatlösung; bei einem Theïngehalt von 2—3% genügen deshalb schon 2—3 cc jener Lösung, um alles Theïn in Lösung zu bringen. Herlant benutzt dagegen 75 cc, und gleichfalls ist die Kalkwassermenge zu gross, weil zur Lösung von 150 mg Theïn in 5 g Thee schon 7,5 cc ausreichen (nach van Ledden-Hulsebosch ist die Löslichkeit des Theïns in Kalkwasser 1 : 50). Auf dieser Eigenschaft basirt nun Verfasser seine neue Methode, welche er als „Perforirmethode" in folgender Weise beschreibt:

5 g getrocknetes Theepulver wird mit 1 g Kalkhydrat gemischt und mit 100 cc Wasser in einem tarirten Kölbchen nach Erlenmeyer während drei Stunden auf dem Wasserbade digerirt, man lässt dann abkühlen und ersetzt den Wasserverlust. In 50 cc des Filtrates wird 0,5 g wasserfreies kohlensaures Natrium gelöst, filtrirt, und das Filtrat auf ungefähr 15 cc eingedampft. Diese concentrirte Lösung wird in den Perforator, nach van Ledden-Hulsebosch, gebracht, das Schälchen mit wenig Wasser nachgespült und während drei Stunden mit Aether perforirt. Das Alkaloïd, welches nach dem Verdunsten des Aethers schneeweiss zurückbleibt, wird bei 100° getrocknet und alsdann gewogen. Die Ausbeute war nach der Methode Herlant 2,42%, nach der Methode van Ledden-Hulsebosch 2,58%.

Verfasser stellt die Prüfung dieser Methode für die Alkaloïdbestimmung in Kaffee, Cacao und Kola in Aussicht.

Zur *Bestimmung des Coffeïngehaltes in Thee* behandelt man nach Socolof[3]) die schwach angefeuchteten Theeblätter mit 15 bis 20 Tropfen Ammoniakflüssigkeit und extrahirt das Coffeïn mit Chloroform. Letzteres destillirt man ab und nimmt den Rückstand mit Magnesia auf, worauf man mit dem dreifachen Volum Wasser aufkocht und filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, wobei gelbliches amorphes Coffeïn zurückbleibt. Man nimmt dasselbe mit Wasser auf, verdampft, entzieht das Coffeïn von Neuem mit Chloroform und erhält nach Verdunsten des Chloroforms ein farbloses Coffeïn.

A. Bukowsky[4]) macht in einer Brochüre auf eine ganze Reihe der gröbsten, in letzter Zeit in Warschau sehr verbreiteten

1) Documents sur la composition normale des principaux denrées alimentaires. Bruxelles 1895, p. 204. 2) Pharm. Weekbl. 1895, Dez. 14; Pharm. Centralh 1895, 742. 3) Revue intern. d. falsific. Janv. 1895, 8. 84. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 534.

*Theefälschungen* aufmerksam. Das verfälschte Präparat besteht in den meisten Fällen aus schon gebrauchtem Thee; auch wurden in den angefeuchteten Blättern Stoffe gefunden, welche mit dem Thee nichts gemein haben, wie z. B. Zimmt, Citronenschalen, Stückchen Kohle, Fichtenrinde, Zwiebel, getrocknete Schaben, Stroh etc. — Verf. beschreibt auch ein in Warschau in grossen Mengen vorhandenes neues Theesurrogat, welches aus Vaccinium Myrtillus L. gewonnen wird. Dieser sog. *„Kaukasische Thee“* unterscheidet sich seinen chemischen Bestandtheilen nach von den echten Theeblättern natürlich durch das Fehlen des Theïns. Als sicherstes Unterscheidungsmerkmal kann der anatomische Bau der Blätter dienen. Dieselben sind bei V. Myrtillus gezackt und jede Zacke ist mit einer runden Drüse versehen, welche aus länglichen mit einer dunkelbraunen Masse gefüllten Abtheilungen besteht. Zwischen den Zacken befinden sich einzellige Härchen. Die Arbeit ist mit Abbildungen versehen.

*Kutais-Heidelbeerthee* oder *kaukasischen Heidelbeerthee* fand A. Stackmann[1]) wie folgt zusammengesetzt: Feuchtigkeit 8,82, Stickstoffsubstanz 20,71, Fett 3,56, Gerbstoff 32,52, sonstige stickstofffreie Stoffe 22,01, Holzfaser 6,40, Coffeïn fehlt, Asche 4,99, in Wasser lösliche Substanzen 36,80, Asche in den in Wasser löslichen Substanzen 2,96, Stickstoffsubstanz in den in Wasser löslichen Substanzen 0,54 %. Dieser Heidelbeerthee unterscheidet sich, abgesehen von dem widerlichen Geschmack und Geruch, durch seinen hohen Gerbstoffgehalt und das Fehlen des Coffeïns vom chinesischen Thee.

Die *chemische Untersuchung von Tafelthee* hat Thal[2]) ausgeführt.

## Gewürze.

Als sehr werthvolle *Vergleichsobjecte* für die Untersuchung von Nahrungsmitteln ist von Pfister in Zürich schon seit längerer Zeit eine Sammlung von 40 *reinen Gewürzpulverproben* zu beziehen; derselbe hat es jetzt auch unternommen, eine Sammlung mikroskopischer Schnitte solcher Gewürze herzustellen und an Fachgenossen abzugeben.

*Ingwer-Analysen* veröffentlichte Robert G. Davis[3]).

Ueber den *Tanningehalt der Nelken* ergaben Untersuchungen von Peabody[4]), dass die Angabe Trommsdorff's, wonach dieser 13 % beträgt, als richtig angesehen werden muss, doch wird diese Procentzahl im Nelkenpulver des Handels nur selten erreicht. Sorten mit einem Gerbstoffgehalt von unter 10 % müssen als verdächtig angesehen werden. Das Nelkentannin ist mit Gallusgerbsäure identisch, da es die gleiche procentische Zusammensetzung hat und die nämlichen Zersetzungsproducte liefert.

Ueber *Muskatnüsse* veröffentlichte W. Busse[5]) eine ausführliche Arbeit, deren vierter Abschnitt die *Untersuchung der Muskatnüsse* behandelt. Im käuflichen Pulver der Muskatnüsse können Schalentheile leicht an den plattenförmigen Stücken der Oberhaut mit

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 49. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 353. 3) Amer. Journ. Pharm. 1895, 520; Apoth. Ztg. 1895, 771. 4) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 300. 5) Arb. a. d. Kais. Gesundh.-Amt 1895, 390.

anhaftenden Pigmentzellen, vereinzelte walzenförmige, rothbraune Nebenpalissadenzellen, vor Allem aber an den nie fehlenden Verbänden ganzer oder meist gebrochener Hauptpalissaden, Bündeln zersplitterter Stäbe vergleichbar, erkannt werden. Verfälschungen der Nüsse kommen nur selten vor. Künstliche, aus kleinen Muskatnussstücken, Mehl und Thon gepresste, äusserlich den echten täuschend ähnliche Nüsse sollen heute noch im Handel vorkommen. Auch insectenstichige Nüsse, deren Oeffnungen mit einem Teig aus Mehl, Muskatpulver und Oel oder mit Kalk verkittet sind, sollen hier und da verkauft werden. Nicht aromatische Nüsse anderer Myristicaceen werden zur Fälschung nicht mehr benutzt. Bisweilen gelangt ein Gemisch aus Rompen (angestochene Nüsse), Bruch und Abfall der echten Nuss unter dem Namen Bombay-Muskatnüsse zu verhältnissmässig niedrigem Preise in den deutschen Handel. Dieselben stammen von M. malabarica Lam., der Stammpflanze der „Wilden Bombay-Macis“, ab und haben mit dieser Waare nur den Namen gemein. — Die *Fettbestimmung* wird nach Verf. mittels Aetherextraction im Soxhlet-Apparate, und zwar in nachstehender Weise ausgeführt:

Das durch Reiben der Nüsse auf einem gewöhnlichen Küchenreibeisen gewonnene grobe Pulver, etwa 2 g, wird zunächst 8 Stunden extrahirt, darauf die Substanz dem Apparate entnommen, getrocknet und mit der doppelten Gewichtsmenge ausgeglühten Quarzsandes fein verrieben. Man giebt dann das Gemisch wieder in den Apparat und extrahirt so lange mit Aether, bis eine Probe der Extractionsflüssigkeit nach dem Verdunsten keinen wägbaren Rückstand mehr hinterlässt. Die Extraction ist in weiteren 4 Stunden gewöhnlich beendet. Da sich die letzten Spuren von Wasser und ätherischem Oel aus dem Fettrückstand nicht leicht verjagen lassen, ausserdem bei längerem Erwärmen bisweilen eine Zersetzung des Fettes eintritt, daher Gewichtsconstanz meist kaum zu erhalten ist, empfiehlt Verf. die Oberfläche der Fettschicht nach Möglichkeit zu vergrössern und nur so lange zu erwärmen, bis Wasser und ätherisches Oel bis auf ganz geringe Spuren verjagt sind, was in ca. 5 Stunden erreicht wird. Zu dem Zwecke giebt man nach Verdunsten des Aethers etwa 8 g ausgeglühten Quarzsand in den Extractionskolben, ausserdem einen tarirten Glasstab, und erwärmt das Gemisch im Wassertrockenschrank unter wiederholtem Umrühren genau 5 Stunden.

Die von der fr. Verg. bayer. Vertr. der ang. Chem. für echte Nüsse (M. fragrans) festgesetzten Grenzwerthe für Gesammtasche (5 %) und für in HCl unlösliche Bestandtheile (0,5 %) sind ohne Weiteres auch für lange Nüsse (M. argentea) annehmbar. Mehrere von Busse untersuchte Proben, welche höhere Aschenzahlen lieferten, entsprachen weder in ihrem Aeussern, noch in der Stärke ihres Aromas den Anforderungen, die man an ein Gewürz zu stellen berechtigt ist. Eine Probe, ausdrücklich zu Mahlzwecken bestimmt, war ein durchaus minderwerthiges Product, aus insectenstichigen, verschrumpften und hohlen Nüssen oder deren Bruchstücken bestehend; dazu mit Schalentheilen vermischt. Zur Herstellung von Muskatnusspulver wird überhaupt nur die schlechteste Waare benutzt, aus dem einfachen Grunde schon, weil gute Nüsse sich kaum pulvern lassen. Die mikroskopische Untersuchung wird hier auch stets die Anwesenheit von Bruch-

stücken der harten Samenschale ergeben, die als ein vollkommen unzulässiger Bestandtheil in gepulverten Nüssen angesehen werden können.

*Zur chemischen Untersuchung verschiedener Macissorten* lieferte E. Späth [1]) einen Beitrag. Von der bisweilen als Fälschungsmittel dienenden Bombaymacis unterscheidet sich die gebräuchliche Bandamacis durch ihren ca. das 10fache betragenden Gehalt an äth. Oel. Im Gegensatz hierzu ist der Fettgehalt der Bombaymacis grösser (ca. 56 %) als derjenige der Bandamacis mit ca. 21 % Fett. Nach einer grösseren Anzahl von Untersuchungen zeigt das Fett der Bombaymacis einen Schmelzpunct von 31 bis 31,5° C., Verseifungszahl 189,4—191,4, Jodzahl 50,4—53,5, im Zeiss'schen Refractometer 48 bis 49 Scalentheile, dasjenige der Bandamacis einen Schmelzpunct von 25—26° C., Verseifungszahl 170—173, Jodzahl 77,8—80,8, im Refractometer 76—82 Scalentheile. Dass Fett der Bombaymacis hat sonach ganz andere Eigenschaften als dasjenige der Bandamacis und anderer Macissorten, welche letztere in ihrer Zusammensetzung ziemlich gut mit der Bandamacis übereinstimmen. Das Fett der Macisschalen, d. h. der Hülle innerhalb des Samenmantels, weicht besonders in seinem Schmelzpunct und in der Verseifungszahl von dem Fette des Arillus ab. Hiernach ist es auch möglich, die Identität von Bombaymacis durch eine Prüfung ihres Fettes festzustellen.

Ueber die *chemische Zusammensetzung der reifen Paprikaschote* berichtete B. v. Bissó [2]). Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt: I. Mittlere Zusammensetzung der reifen Frucht; a. Grössenverhältnisse der einzelnen Theile der Früchte; b. Einzelne Bestandtheile der verschiedenen Fruchttheile; c. Die verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen der einzelnen Fruchttheile; d) Untersuchung der Asche. II. Zusammensetzung der Paprikafabrikate. — Die chemische Analyse der Paprika für sich ist nicht geeignet, etwaige Verfälschungen vollständig klarzulegen; dazu ist eine eingehende mikroskopische Prüfung der Producte nöthig. Der Aschengehalt bewegt sich nach vielen Untersuchungen zwischen 5 und 6,5 %. Die reine Asche ist bis auf geringe Mengen Kieselsäure bei mässiger Wärme völlig löslich. Die Farbe der Asche ist bei den feineren Sorten weiss mit schwach graugrünem Stich, mindere Sorten zeigen deutlich grünliche Asche (Mangangehalt der Samenlager). — Das Oel der Paprikasamen besteht zum grössten Theil aus Trioleïn, neben geringen Mengen Tripalmitin und Tristearin. Dasselbe enthält ferner Palmitin-, Stearin- und Oelsäure im freien Zustande. Auch das wirksame Princip der Schoten scheint eine Säure. Ausserdem wurde ein Kohlenhydrat isolirt, welches allem Anscheine nach in die Gruppe der Pflanzenschleime gehört und welches sehr reich an Pentosen ist.

1) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 148.
2) Landwirthsch. Versuchsst. XLII, 369; Referat Chem. Ztg. 1895, 409.

*Notiz über Paprika;* von A. Vogl[1]).

*Westafrikanischer schwarzer Pfeffer,* Samen von Cubeba Clusii Miq. (Poivre de Clusius), enthalten Piperin; Herlant[2]) fand 5,015 %. Diese Pfefferart könnte, falls sie billig in den Handel käme, zur Fabrikation von Piperin dienen. Herlant's Methode zur Reingewinnung des Piperins beruht auf der leichten Löslichkeit der Harze in einer wässerigen Lösung von Natriumsalicylat; beim Ausschütteln mit Chloroform geht nur das Piperin in Lösung und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurück. Die Früchte enthalten 11,5 % äther. Oel vom spec. Gew. 0,8797.

Ueber den *Nachweis der Pfefferschalen im Pfeffer;* von R. Pfister[3]). Vorwiegend eine Besprechung der Arbeit von Busse (s. Jahresber. 1894).

Zum *Nachweis der Verfälschungen des gemahlenen Pfeffers* digerirt Martelli[4]) 1 g Phloroglucin ein bis zwei Tage lang mit 50 bis 60 cc Salzsäure (1,10 spec. Gew.), bringt dann in eine flache Porzellanschale 0,5 g des zu prüfenden Pfeffers, befeuchtet denselben mit der trüben Lösung und erwärmt vorsichtig, bis sich Salzsäuredämpfe verflüchtigen. Die zu Verfälschungen verwendeten Olivenkerne, Mandel- und Nussschalen nehmen dabei eine kirschrothe, schon mit blossem Auge erkennbare Farbe an, wogen die Pfeffertheilchen sich gelb bis braunroth färben. Schlemmt man die Masse und decantirt, so bleibt ein rothviolettes, fast nur aus den fremden Beimengungen bestehendes Pulver.

Ein *neues Verfälschungsmittel für Pfeffer und Piment* ist, wie Kundrat[5]) mittheilt, pulverisirte und aromatisirte Hochofenschlacke. Abgesehen davon, dass sich diese Schlacke schon in verdünnter Salzsäure (Magensaft) zum Theil löst, wobei sich übelriechende Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff entwickeln, so besteht dieselbe wesentlich aus scharfkantigen Splittern und spitzigen Eisentheilchen, die man mit einem Magnet leicht isoliren kann.

Ferd. Ranwez[6]) lenkt die Aufmerksamkeit auf die vielfach vorkommenden *Verfälschungen des Safrans mit den Staubfäden der Stammpflanze.* Liegt die ganze Droge vor, so wird die Entdeckung der Staubfäden nicht schwierig sein, da sie sich durch ihre Gestalt von den Griffeln leicht unterscheiden. In dem Safranpulver ist die Erkennung schwieriger, da der Farbenton nur wenig verändert wird, und andererseits die chemische Untersuchung nicht zum Ziele führt. Hier ist die mikroskopische Prüfung unerlässlich. Charakteristisch für die Staubgefässe ist die auf der Innenseite derselben befindliche Zellschicht, deren Wände mit

---

1) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 377. 2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1895, 55. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 16. 4) Staz. sperim. agr. ital. 1895, 38. 53; Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 205. 5) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters., Hygiene etc. 1895, 104. 6) Annal. de Pharm. 1895, I. 6.

Spiralbändern verdickt sind. Die Form und Grösse dieser Zellen schwankt je nach der Abstammung der Pflanze. Sie sind jedoch stets vorhanden und leicht sichtbar, wenn das Object in Chloralhydrat gelegt wird. Pollen ist in jedem Safran enthalten, allein in grösserer Menge, wenn eine Verfälschung mit Staubfäden vorliegt.

Die Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters. berichtete über eine *Verfälschung von Safran durch Beschwerung,* die in nachstehender Weise bewirkt worden war. Der Safran war in eine concentrirte Glaubersalzlösung eingelegt und nachher mit einer Chlorbaryumlösung getränkt worden. Die Beschwerung betrug 25 %.

Auf die tabellarische Zusammenstellung der *Reactionen des Safranpulvers und einiger Verfälschungen* desselben im „Anatomischen Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde" von A. Tschirch und O. Oesterle sei an dieser Stelle hingewiesen [1]).

Ein nach wissenschaftlichen und kaufmännischen Quellen von W. Krebs [2]) veröffentlichter Aufsatz über *Vanille* behandelt: I. Anbau und Handel; II. Vanillin und Vanille-Eis-Vergiftungen; III. Präparationsweisen.

Eine *neue Fälschung von Vanille* wurde in der Weise ausgeführt, dass die ihrer werthvollsten Bestandtheile durch Ausziehen beraubten Schoten im feuchten Zustande mit Benzoëtinctur imprägnirt und vor dem gänzlichen Trocknen mit feinem Glaspulver leicht bestäubt wurden, um hierdurch die äussere Beschaffenheit des Falsificates mit jener der echten Bourbon-Vanille möglichst täuschend herzustellen [3]).

*Giftige Vanille;* von K. F. Töllner [4]).

Zur *Zimmtuntersuchung* bemerkt Pfister [5]), dass in neuerer Zeit das Zimmtpulver des Handels häufig das Pulver von Zimmtblüthenstielen enthält. Zur Erkennung der Zimmtblüthenstiele wird namentlich auf die isolirten Härchen hingewiesen, welche sich fast in jedem Gesichtsfelde zeigen, sowie auf weitlumige, gestreckte Steinzellen. Da die Zimmtblüthenstiele nach Schimmel u. Co. in Leipzig 1,64 % ätherisches Oel mit 92 % Zimmtaldehyd enthalten, also reicher an ätherischem Oele sind als die Rinde (1,5 % mit 88,9 % Aldehyd), ferner im Geruch und Geschmack vollkommen mit der Rinde übereinstimmen, so betrachtet Pfister den Zusatz von Zimmtblüthenstielen nicht als Verfälschung, eher als Verbesserung.

Der *Nachweis einer Verfälschung des Zimmts mit Wallnussschalen* gelingt leicht durch die mikroskopische und chemische Untersuchung. Nach B. Gichard [6]) erkennt man sie schon durch die grosse Verschiedenheit der Sklerenchymzellen. Die Durch-

1) Leipzig, T. O. Weigel Nachf. 2) Pharm. Centralh. 1895, 487.
3) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 363.
4) Pharm. Centralh. 1895, 450. 5) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1894, 540. 6) Chem. and Drugg.; Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 281.

schnittswerthe verschiedener Analysen zeigen in erster Linie besondere Verschiedenheiten in Bezug auf den Gehalt an flüchtigem Oel, alkoholischem Extract, Aschebestandtheilen und Stickstoff, so dass man auf Grund dieser Zahlen durch Vergleiche mit den bei Cortex Cinnamomi gefundenen Werthen eine etwaige Verfälschung mit Sicherheit feststellen kann:

| Es enthielten | Zimmtrinde | Wallnussschalen |
|---|---|---|
| flüchtiges Oel . . . . . . . . . . . . . . . | 1,57 % | 0,27 % |
| alkoholisch. Extract (nach Extraction mit Aether) | 12,57 „ | 3,67 „ |
| Aschebestandtheile total . . . . . . . . . . | 4,22 „ | 0,87 „ |
| — in Wasser löslich . . . . . . . . . . . . | 0,46 „ | 0,37 „ |
| — in Wasser unlöslich . . . . . . . . . . . | 2,76 „ | 0,50 „ |
| Stickstoff . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,51 „ | 0,20 „ |
| ätherisches Extract . . . . . . . . . . . . | 2,14 „ | 1,60 „ |
| Feuchtigkeitsverlust bei 100° . . . . . . . . . | 12,41 „ | 9,97 „ |
| Holzfaser . . . . . . . . . . . . . . . | 34,25 „ | 47,67 „ |

Ueber *japanische Gewürze (Shoya und Nuka Miso) und deren Darstellung* berichtete O. Loew[1]).

Die *Darstellung der Soja und des Miso sowie deren Zusammensetzung* beschrieb eingehend O. Kellner[2]).

## Essig.

Ueber einen *gefälschten Zinkacetat enthaltenden Essig* berichtete L. Guillot[3]). Die als Weinessig bezeichnete Waare enthielt Dextrin, eine bedeutende Menge von Phosphaten, dagegen kein Kaliumbitartrat, war also Bieressig; ausserdem aber enthielt derselbe 9,60 g Zinkoxyd in 1 Liter, als Zinkacetat berechnet 21,687 g in 1 Liter. Der Zink stammte von dem Aufbewahrungsgefässe.

*Physiologische Studien über Essiggährung und Schnellessigfabrication;* von Franz Lafar[4]).

*Acetogen*, ein Nährsalz für Mycoderma aceti, zum Gebrauche in den Fabriken von Spritessig, enthielt der qualitativen Untersuchung von H. Kämmerer[5]) zufolge Ammoniumphosphat neben geringen Mengen von Ammonium-Magnesiumphosphat, Gyps und Weizenschrot. Als besonders charakteristisch für das Acetogen ist der Gehalt an Ammoniumpyrophosphat hervorzuheben.

## Bier.

Ueber *Krankheiten und Verfälschungen des Bieres vom sanitätspolizeilichen Standpunkte;* von O. Paulisch[6]).

Auf der XIV. Jahres-Versammlung der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angewandten Chemie wurden folgende *Normen zur Beurtheilung des Bieres* angenommen. I. Bayerische Biere

---

1) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 73. 2) Chem. Ztg. 1895, 120; Apoth. Ztg. 1895, 279. 3) Journ. de Ph. et de Chim. 1895, I. 297. 4) Centralbl. f. Bakt. u. Parasit. 1895, II. Bd. I. 129.
5) Ber. d. städt. Unters. Anst. f. Nahr.- u. Genussm. Nürnberg 1893.
6) Centralbl. f. allgem. Gesundheitspfl. 1894, No. 1 bis 4; Pharm. Centralh. 1895, 53.

besitzen in der Regel einen wirklichen Vergährungsgrad von 48 % und darüber, mindestens aber einen solchen von 44 %. II. Im Verkehr nicht zulässig sind: a) saure Biere, b) Biere, welche einen ekelerregenden Geschmack und Geruch besitzen, c) trübe Biere, gleichgültig, von welcher Ursache die Trübung herrührt, d) durch suspendirte Hefe nicht vollkommen klare, d. h. schleierig oder staubig erscheinende Biere, deren wirklicher Vergährungsgrad unter 48 % liegt, e) Biere, welche durch Bakterien schleierig erscheinen und Anzeichen von Verderbniss haben. III. Im Verkehr noch zulässig sind: Nicht vollkommen klare, d. h. staubig oder schleierig erscheinende Biere, wenn die staubige Beschaffenheit a) durch Eiweiss-(Glutin-)körperchen, b) durch Dextrine (Amylo- oder Erythrodextrine), c) durch Hopfenharzausscheidungen, d) durch Hefe veranlasst ist, und das hefenschleierige Bier einen wirklichen Vergährungsgrad von 48 % oder darüber besitzt. IV. Die sogenannten Luxusbiere (Bock und Salvator) unterliegen bezüglich ihres Vergährungsgrades keiner Beurtheilung [1]).

Zur *Erkennung und Bestimmung eines Zusatzes von Neutralisationsmitteln im Biere* ist zuvor eine vollständige Entfernung der im Biere vorhandenen Phosphate erforderlich. Nach vielen in verschiedenster Richtung hin ausgeführten Versuchen wird von Ed. Spaeth [2]) folgende Methode als zum Ziele führend angegeben.

500 cc entkohlensäuertes Bier werden mit 100 cc 10 %ig. Ammoniak versetzt und 12 Stunden stehen gelassen, wodurch die Phosphate des Kalks und der Magnesia quantitativ ausgefällt werden. 250 cc des ammoniakhaltigen Filtrats werden mit 25 cc Bleiessig versetzt, das Ganze umgeschüttelt und nach 5 bis 6stündigem Stehen filtrirt; vom Filtrate werden 200 cc zur Entfernung des Ammoniaks eingedampft, mit Wasser auf 200 cc wieder aufgefüllt und in ca. 150 bis 175 cc Schwefelwasserstoff eingeleitet; der überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch Durchleiten von Luft oder Kohlensäure entfernt, der Niederschlag von Schwefelblei abfiltrirt und vom Filtrat ca. 125 bis 150 cc eingedampft und verascht. Die Asche wird mit heissem Wasser aufgenommen und in der Lösung das Alkali durch Titriren ermittelt. In 60 cc des Filtrats von dem mit Ammoniak behandelten Bier wird eine Phosphorsäurebestimmung vorgenommen, und zwar in der Asche nach der Molybdänmethode; diese gefundene Phosphorsäure wird auf primäres Kaliumphosphat und daraus wieder die zum Neutralisiren des in der Asche vorhandenen kohlensauren Alkalis nöthige Menge $^1/_{10}$ Normalsäure berechnet. Der Mehrverbrauch an Säure weist auf zugesetzte Neutralisationsmittel hin und wird auf Natriumbicarbonat, das ja fast ausschliesslich als Neutralisationsmittel Verwendung findet, berechnet. Die zahlreich vorgenommenen Versuche haben ergeben, dass ein gemachter Zusatz von Neutralisationsmitteln zum Biere nach der angegebenen Methode fast quantitativ wieder gefunden wird.

Zum *Nachweis von Fluorverbindungen im Bier,* welche neuerdings als Conservirungsmittel Verwendung finden, empfehlen R. Hefelmann und P. Mann [3]) folgendes Verfahren:

500 cc des entkohlensäuerten Bieres werden mit 1 cc einer Mischung gleicher Theile 10 %ig. Chlorcalcium- und Chlorbaryumlösung und 0,5 cc

---

1) Forschungsb. Lebensm. u. s. w. 1895, 329. 2) ebenda 303.
2) Pharm. Centralhalle 1895 249.

20 %ig. Essigsäure versetzt, umgerührt und darauf 50 cc 90 %ig. Alkohols hinzugefügt. Die Flüssigkeit bleibt zum Absitzen des Fluorcalciums und Kieselfluorbaryums 24 Stunden in der Kälte stehen, wird darauf durch ein Filter von 2 cm Radius filtrirt und die an der Becherglaswand haftende Menge des Niederschlages durch Auswischen mit Filtrirpapier oder durch Ausspülen mit dem klaren Filtrat auf das Filter gebracht. Niederschlag samt Filter werden ohne vorheriges Auswaschen getrocknet und in einen Platintiegel von 20 cc Inhalt gegeben. Man tränkt nun das Filter mit 1 cc concentrirter Schwefelsäure und verschliesst den Tiegel durch ein an der Unterseite mit Wachsätzgrund versehenes Unterglas, in dessen Aetzgrund ein bis drei 9 cm hohe Buchstaben mittelst eines weichen Bleistiftes geritzt sind, füllt das Unterglas mit Wasser, erhitzt den Tiegel langsam bis auf etwa 100° und belässt ihn 2 Stunden lang bei dieser Temperatur. Hierauf wird der Aetzgrund durch vorsichtiges Abschmelzen und Abwischen in der Wärme entfernt, das gereinigte Uhrglas erkalten gelassen und angehaucht. Bei Gegenwart minimaler Mengen von Fluor erkennt man nur beim Anhauchen die Aetzbuchstaben, bei Anwesenheit grösserer Mengen, die jedoch im Biere kaum vorkommen dürften, ist die Aetzung bei dem trockenen Uhrglas schon mit dem blossen Auge zu erkennen. Nach vorstehendem Verfahren liessen sich noch 0,7 mg Fluor, entsprechend 1 mg König's Antiseptic Salt, mit aller Schärfe in 100 cc Bier nachweisen, also 7 mg Fluor in 1 Liter Bier.

Auch das folgende von J. Brand[1]) angegebene Verfahren soll den *Nachweis kleinster Mengen Fluor* gestatten.

100 cc des zu untersuchenden Bieres, welche mittelst einer Ammoniumcarbonatlösung schwach alkalisch gemacht worden sind, werden aufgekocht und mit 2—3 cc einer 10 %igen Chlorcalciumlösung gefällt. Nach ca. 5 Minuten langem Kochen wird durch ein glattes Filter filtrirt, der Niederschlag nur ganz wenig ausgewaschen und getrocknet. Der trockene Niederschlag, welcher sich sehr leicht vom Filter entfernen lässt, wird für sich eingeäschert, in einen ca. 20—25 cc fassenden Platintiegel gebracht und mit 1 cc concentrirter Schwefelsäure übergossen. Der Tiegel wird mit einem Uhrglas, das mit einem guten Aetzgrund überzogen, in dem beliebige Zeichen eingeätzt sind, bedeckt. Unter dem Tiegel wird eine kleine Flamme angebracht, die den Tiegelinhalt eine Stunde lang annähernd in der Siedetemperatur erhält. Wesentlich ist gute Abkühlung der Uhrschale, welche zweckmässig durch Auflegen eines Stückchens Eis bewerkstelligt wird, während das Schmelzwasser durch einen eingelegten Baumwolldocht abgeleitet wird.

F. Gaulter[2]) erhielt bei Untersuchung von Bier im Rückstand die *Börnstein'sche Saccharinreaction* und fand, dass das Harz des Hopfens dieselbe Reaction wie Saccharin zeigte. Um Irrthümer zu vermeiden, schlägt Verf. vor, das Bier nach dem Abdampfen zur Sirupsconsistenz mit einigen Tropfen Salzsäure und sodann mit 95 %igem Alkohol zu versetzen, die klare alkoholische Lösung abzugiessen, zur Sirupconsistenz einzudampfen und mit Aether zu schütteln; die ätherische Lösung einzudampfen, das Aetherextract, welches Hopfenharz und Saccharin enthält, mit kochendem Wasser zu behandeln, welches nur das Saccharin auflöst; die wässerige Lösung wird zur Trockene eingedampft, wobei ein gelblich gefärbter krystallinischer Rückstand hinterbleibt.

Zur *Unterscheidung des im sog. Caramelfarbmalze vor-*

1) Zeitschr. f. ges. Br. N. F. XVIII. 317.
2) Rép. de Pharm. durch Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 104.

*kommenden Maltols von Salicylsäure* ist nach Brand [1]) das Millon'sche Reagens anwendbar; die Salicylsäure zeigt bekanntlichbei Zusatz einiger Tropfen dieses Reagens zu ihrer kochenden wässerigen Lösung eine intensive Rothfärbung, während das Maltol unter diesen Bedingungen noch nicht einmal eine Rosafärbung zu erkennen giebt.

Ueber den *Einfluss des Wassers auf die Farbe des Bieres und eine einfache Methode, diesen nachzuweisen;* von F. Mierau [2]). Durch Versuche im Kleinen glaubt Verf. dem doppeltkohlensauren Calcium seine färbende Hauptrolle erst im Hopfenkessel zuschreiben zu sollen. Das Gypsen des Wassers soll eine Verminderung der färbenden Wirkung des kohlensauren Calciums haben. Auch berichtet Verf. über den Einfluss verschiedener Salzlösungen, Gyps, Chlorcalcium, Chlornatrium, Soda, Natriumsulfat, sowie verschiedener natürlicher Wässer beim Hopfenkochen, und spricht die Ueberzeugung aus, dass in Zukunft bei Beurtheilung der Brauwässer neben den indirecten Ergebnissen der chemischen Analyse auch das directe Verhalten des Wassers beim Kochen mit Hopfen maassgebend sein dürfte.

Ueber *Vergährungsgrad und Alkoholgehalt des Bieres mit Rücksicht auf die Haltbarkeit desselben* hielt Nissen [3]) einen Vortrag. Von 120 analysirten *norwegischen Bieren* ergab sich ein mittlerer Alkoholgehalt von 3,77 %, eine andere Reihe von 87 Analysen ergab im Mittel 3,73 % Alkohol. Mit dem Vergährungsgrad hängt die Haltbarkeit des Bieres nach Versuchen des Vortragenden zusammen derart, dass ein geringerer Alkoholgehalt auch gewöhnlich mit einer geringeren Haltbarkeit des Bieres verbunden ist.

Otto Reinke [4]) führt das Auftreten eines *ranzigen Geschmacks bei Bieren* auf verschiedene Ursachen zurück, unter welchen neben schlechter Beschaffenheit des Rohmateriales, Fehler in der Malzbereitung und Lagerung, und besonders grobe Reinlichkeitsfehler genannt werden.

*Bieruntersuchungen* von B. Fischer [5]). Die durch Pressionen ausgeschänkten Biere waren frei von Kupfer befunden. Ein von einer Breslauer Brauerei nach Pilsener Art gebrautes Bier zeigte folgende Zusammensetzung: Extract 4,13 g, Albohol 3,75 g, Mineralstoffe 0,23 g, Phosphorsäure 0,08 g, Zucker (Maltose) 0,23 g, Glycerin 0,31 g, Kohlensäure 0,25 g in 100 cc; Stammwürze 11,42°, Vergährungsgrad 63,81°, Spec. Gew. des Bieres 1,010.

*Analysen von Salvatorbieren* veröffentlichte A. Lang [6]).

*Untersuchungen in Nürnberg consumirter Biere;* von H. Kämmerer [7]).

*Analysen in Metz und Umgebung hergestellter Biere;* von M. Holz [8]).

*Analysen und Betrachtungen über Pilsener Bier;* von F. Schönfeld [9]).

*Bieranalysen der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des allgemeinen österreichischen Apothekervereins* [10]). Eine Probe besass zu

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 806. 2) Woch. Br. XII. 407.
2) Chem.-Ztg. XVIII. 2064. 4) Woch. f. Br. XII. 191.
5) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts der Stadt Breslau 1893/94.
6) Zeitschr. ges. Br. XVIII, 129. 7) Allg. Br. u. Hopfenztg. XXXV. 1682.
8) Apoth.-Ztg. 1895, 180. 9) Woch. Br. XII. 1157.
10) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1894, 298.

niederen Vergährungsgrad, eine Sorte, Caroubier genannt, mit der besonderen Bestimmung für Ammen und junge Frauen, war unter Zusatz von Carobensaft hergestellt. Die Analysen von den untersuchten sieben Bieren ergaben Extractreste 4,39—7,84, Alkohol 2,71—4,17, Stammwürze 10,41—15,4 %, wirklicher Vergährungsgrad 40,9—62,0.

Beiträge zur Kenntniss der *Producte der alkoholischen Gährung der Bierwürze mit besonderer Berücksichtigung der Bildung von Bernsteinsäure;* von A. Straub[1]). Von der Glycerinbildung und der Maltose ist die Bildung der Bernsteinsäure abhängig; es ist dies ein weiterer Beweis, dass die Pasteur'schen Annahmen über das Glycerin-Bernsteinsäureverhältniss nicht aufrecht erhalten werden können. Um bei der Bernsteinsäurebestimmung befriedigende Werthe zu erhalten, muss zunächst das Dextrin beseitigt werden. Nach dem vom Verf. mitgetheilten Verfahren wurden in 4 Bierproben 0,00264 bis 0,00392 % Bernsteinsäure gefunden.

*Untersuchungen über die in der Bierwürze vorhandenen amorphen, stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen* veröffentlichte H. Schjerning[2]) in Fortsetzung früherer Versuche.

Das *Vorkommen von Pentosanen bezw. Pentosen im Bier* hat P. Mohr[3]) mittels der von Tollens angegebenen Methode (Phenylhydrazin) festgestellt.

Ueber die *Unzulässigkeit und Gesundheitsschädlichkeit der Verwendung von Bierresten („Bierhansel") als Zusatz zu frischem Bier referirt* Kratscher[4]) nach einem Gutachten des obersten Sanitätsrathes in Oesterreich.

*Theobrom.* Unter diesem irreführenden Namen empfiehlt Lefèbre nach Zeitschr. f. Nahrungsm.-Untersuch. ein aus Zuckerrüben gewonnenes bierartiges Getränk von angeblich erfrischendem Geschmack.

*Diasthrose*, ein neues Universalmittel für die Bierbrauer in Frankreich, ist nach Untersuchungen von L. Aubry und J. Brand[5]) nichts anderes, als Malzmehl mit Kochsalz versetzt, welches mit den unmöglichsten Versprechungen angepriesen wird.

Die *Vortheile des Bierausschankes mit Kohlensäure-Patrone* bespricht Arthur Holle[6]). Es wird bei dieser Gelegenheit wiederholt durch Versuche der Vortheil des Bierausschankes durch flüssige Kohlensäure nachgewiesen.

Ueber *Bierpressionen;* von E. Vinassa[7]).

Ueber den *Bacillus subtilis, insbesondere über seine Bedeutung für die Brauerei;* von Adrian J. Brown[8]).

Ueber einen *neuen Bacillus der obergährigen Biere;* von van Dam[9]). Dieser Organismus, welcher aus einer Hefe von Burton isolirt wurde, verhält sich wie ein Ferment der Kohlenhydrate.

*Ein Fall von Infection eines Bieres durch in der Luft enthaltene Bakterien:* von Brown und Morris[10]).

Ueber die *Gährungs- und Nachgährungsverhältnisse, mit besonderer Berücksichtigung des thatsächlichen Auftretens von Infection, in den obergährigen Brauereien Nord- und Mitteldeutschlands;* von F. Schönfeld[11]).

Die *Vegetationsverhältnisse im untergährigen Bier während der Nachgährung;* von P. Lindner. Mit einem Nachtrag von F. Schönfeld[12]).

---

1) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 382. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 135. 3) Woch. f. Br. XII. 769. 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 237. 5) Zeitschr. f. ges. Brauw. N. F. XVIII, 193. 6) ebenda XVIII. 327. 7) Schweiz. Wochensch. f. Chem. u. Pharm. 1895, 275. 8) Wochenschr. f. Br. 1895, 657. 9) Chem. Ztg. 1895, 2166. 10) Journ. of the Federated Just. of Brewing 1895, 14; Pharm. Centralh. 1895, 692. 11) Woch. Br. 1895, 546. 12) ebenda 477.

*Vergleichende Untersuchungen an vier untergährigen Arten von Bierhefe;* von H. Will[1]).

Ueber die *Menge und Natur der bei der Vergährung von Bierwürzen vermittelst verschiedener Hefenrassen gebildeten Säuren;* von Eugen Prior[2]).

*Sind die Hefen Frohberg und Saaz der Berliner Brauerei-Versuchsstation Hefentypen im physiologischen Sinne?* Vorläufige Mittheilung von E. Prior[3]). — Bemerkungen zu Prior's Mittheilung: Sind die Hefen Frohberg und Saaz der Berliner Brauerei-Versuchsstation Hefentypen im physiologischen Sinne? von Munsche[4]). — Entgegnung auf Prior's Mittheilung: „Sind die Hefen Saaz und Frohberg der Berliner Brauerei-Versuchsstation Hefentypen im physiologischen Sinne?“ von A. Bau[5]).

*Zur Kenntniss und zur Bekämpfung der Sarcinakrankheit;* von Albert Reichard und Albert Riehl[6]).

Ueber den *Kwass*, das durch ganz Russland verbreitete, säuerliche kühlende, bierartige Nationalgetränk hat R. Kobert[7]) eine umfangreiche Betrachtung veröffentlicht. Kwass ist eine Art Bier durch sauere und alkoholische Gährung aus Roggenmehl und Rogenmalz hergestellt. Die Analyse verschiedener Kwasssorten ergab folgende Zahlen: Spec. Gewicht 1,006—1,016 %, Alkohol 0,700—2,600 Vol.-%, Kohlensäure 0,050—0,159, Essigsäure 0,007—0,082, Milchsäure 0,180—0,480, Extract 1,000—5,200 %.

Im Kwass finden sich vorwiegend Hefepilze, aber nur sehr wenig Bakterien. Der Kwass bietet nicht nur keinen günstigen Boden für die Entwickelung der Bacterien des Typhus abdominalis, der asiatischen und europäischen Cholera dar, sondern er tödtet diese sogar ziemlich schnell ab. — Kobert theilte auch eine Vorschrift zur Darstellung des Kwass mit.

Ueber die *Bereitung von Saké;* von O. Kellner[8]).

*Sakébrauerei und Pilzverzuckerung;* von C. Wehmer[9]).

*Aspergillus Oryzae, der Pilz der japanischen Sakébrauerei;* von C. Wehmer[10]).

Ueber die bei der *Sakébrauerei betheiligten Pilze;* von J. Kosai und K. Yabe[11]).

## Wein.

Aimé Girard und L. Lindet[12]) haben Untersuchungen über den *Gehalt verschiedener französischer Trauben an Zucker, Weinsäure und Tannin* angestellt.

G. Nivière und A. Hubert[13]) haben die *Natur des im Wein enthaltenen Gummis* studirt und die Annahme von Pasteur und Béchamp widerlegt, nach welcher das Weingummi mit arabischem

---

1) Zeitschr. ges. Brauw. 1895, No. 1—7, 27/38. 2) Bayer. Br. Journ. 1895, 49. 3) ebenda 198. 4) Woch. Br. 1895, 436. 5) ebenda 549. 6) Zeitschr. f. ges. Brauw. 1895, No. 8. 7) Wien. klin. Rundsch. 1895, No. 2—7; Apoth. Ztg. 1895, 274; Zeitschrift f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 254; Pharm. Centralh. 1895, 242. 8) Chem. Ztg. 1895, 97; Apoth. Ztg. 1895, 279; Viertelj. Fortschr. Nahr. u. s. w. 1895, 92. 106. 9) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. 1895, II. Bd. I. 565. 10) ebenda 150. 11) ebenda 619. 12) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Sept. 231; Pharm. Ztg. 1895, 833. 13) Compt. rend. CXXI. 360.

Gummi identisch sein soll; beide Gummiarten zeigen wesentliche Verschiedenheiten und ähnelt das Weingummi am meisten dem Fremy'schen Pectin. Die Verf. unterscheiden zwei Weingummi: das im Moste schon vorhandene und das durch Reduction des Zuckers bei schlechter Gährung gebildete (die Viscose Maumené's).

*Versuche über die Gährthätigkeit verschiedener Weinhefenrassen mit specieller Berücksichtigung der Anwendung von reinen Weinhefen in der Praxis* hat Julius Wortmann[1]) angestellt.

*Untersuchung über den Einfluss der Hefenmenge auf den Verlauf der Gährung, sowie auf die quantitativen Verhältnisse der Gährproducte*; von Julius Wortmann[2]).

Beiträge zur *Kenntniss reiner Weinhefen* lieferte Oscar Bernheimer[3]).

Der *Ursprung der Weinhefen;* von Alfred Jörgensen[4]).

Ueber *Vergähren von Elsässer sowie Lothringer Mosten mit Reinhefe;* von Hoffmann[5]). Die Rothweine haben durch die Gährung mit Reinhefe den Charakter der elsässischen Landweine verloren und sind den Weinen der Gegend, aus welcher die Hefe kommt, ähnlich geworden.

*Hefereinculturen bei der Weinbereitung;* von Gerlach[6]).

*Studien über den Einfluss organischer Säuren auf Eintritt und Verlauf der Alkoholgährung;* von Franz Lafar[7]). I. Die Weinhefen und die Essigsäure.

Ueber *Hefe und Schimmelpilze an den Trauben;* von Hugo Eckenroth und R. Heimann[8]).

*Verwendung ausgewählter Fermente in der Weinbereitung;* von Carlos Hugues[9]).

*Beiträge zur Morphologie der Fermente der Valpantena-Moste;* von Vittorio Peglion[10]).

Ueber den *Einfluss von Kupfervitriol auf die Vergährung von Traubenmost durch Saccharomyces ellipsoideus;* von Fr. Krüger[11]).

Ueber den *Einfluss der schwefligen Säure auf Traubenmost;* von R. Wischin[12]).

*Wirkung der Luft auf Traubenmost;* von V. Martinand[13]).

*Bakteriologische und chemische Untersuchungen über das Sauerwerden des Weines;* von Galeazzi[14]). Verf. glaubte in einem von ihm beobachteten Spaltpilz den eigentlichen Krankheitserreger gefunden zu haben. Weitere Versuche glaubt Verf. dahin deuten zu sollen, dass Armuth an Alkohol und Säure, und Reichthum an eiweissartigen Substanzen nicht die alleinigen Vorbedingungen für das Sauerwerden des Weines seien. Welche andere Ursachen es sind, will Verf. fernerhin zu ergründen suchen.

Ueber *Bereitung von Rothwein,* ferner über *Krankwerden der Weine* hielt Nessler[15]) Vorträge.

Eine *neue Weinkrankheit.* Bei mehreren Weinuntersuchungen wurde ein Gehalt an Ameisensäure und ein im Verhältniss zum Alkohol geringer Glyceringehalt gefunden. Die mikroskopische Prüfung ergab Spaltpilze von hammer- und sichelförmiger Gestalt, welche das Glycerin unter Aufnahme

---

1) Weinbau 1895, XIII, 89. 2) ebenda 184. 3) Allg. Weinz. 1895; durch Chem. Centralbl. 1895, VII, 650. 4) Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, Bd. I, No. 9. 5) Weinbau 1895, XIII, 289.

6) Vortrag, gehalten auf einer am 6. Januar 1895 zu Bingen a. Rh. abgehaltenen Versammlung von Interessenten des Weinbaues und Weinhandels.

7) Landw. Jahrb. 1895, 445. 8) Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, Bd. I, 529. 9) Staz. sper. agr. ital. XXVII, 8. 10) ebenda XXVIII, 369.

11) Centralbl. Bakt. u. Paras. 1895, I, 59. 12) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 245. 13) Compt. rend. 1895, CXX, 1426.

14) Staz. sperim. agr. Ital. XXVIII, 181. 15) Weinl. 1895, 341. 351.

des Sauerstoffs der Luft in Glykol und Ameisensäure zersetzt und somit den Wein verdorben hatten [1]).

Ueber die *Bräunung oder Schwärzung der Blätter des Weinstocks;* von Ugo Brizi [2]).

*Dickmaulrüsselkäfer als Rebfeind* [3]).

*Weinkrankheiten, deren Ursache, Wesen und Bekämpfung;* von W. Kelhofer [4]).

Eine *neue Rebkrankheit*, die *Lederbeerenkrankheit*, hat in Württemberg die Trauben befallen [5]).

*Beobachtungen und Versuche, betreffend die Reblaus und deren Bekämpfung;* von J. Moritz [6]).

*Kupfertannat gegen Mehlthau (Perenospera viticola)* wird von Joné und Crouzel [7]) empfohlen.

*Untersuchung über die Anforderung der Rebe an den Boden;* von A. Muntz [8]).

Girard [9]) kommt zu dem Schluss, dass die *Behandlung der Pflanzen mit Kupfersalzen* (z. B. Bordeauxbrühe, einer Mischung von Kupfervitriol und Kalkhydrat) einen gesundheitsschädlichen Einfluss auf die gewonnenen Nahrungsmittel nicht ausübe. Die gefundenen Kupfermengen waren im Allgemeinen nicht höher, als wie ohne Kupfervitriolbehandlung.

Aus seinen *Versuchen über acute und chronische Kupfervergiftung* folgert W. Filehne [10]) u. A.: Enthält ein Wein in Folge Berührung mit Kupfer in Betracht kommende Mengen nicht maskirten Kupfers, so ist er zu beanstanden. Unter maskirtem Kupfer versteht Tschirch das als Kupferphyllocyanat im Wein enthaltene, welches im Verdampfungsrückstande des Weines durch Zusatz von Salzsäure und Schwefelwasserstoff nicht nachweisbar ist, sondern sich erst nach der Veraschung oder sonstiger Zerstörung der organischen Stoffe nachweisen lässt. Das maskirte Kupfer ist unbedenklich. Filehne hat deshalb keine Bedenken gegen die Kupferbehandlung der Weinstöcke (mit Bordeauxbrühe oder Eau céleste); vorausgesetzt ist dabei, dass die Trauben vor der Kelterung von mechanisch anhaftendem Kupfersalzüberzuge gereinigt werden.

Die wichtige Frage, ob die sog. *kleinen Weine den Bestimmungen des Weingesetzes zu entsprechen haben oder nicht,* muss nach Möslinger [11]) in nachstehender Weise beantwortet werden.

1. Sofern ein kleiner Wein das gänzlich unveränderte natürliche Erzeugniss der Traube vorstellt, braucht er den im Gesetz aufgestellten Grenzzahlen für Extract, Extractrest und Mineralbestandtheile nicht zu genügen, darf vielmehr ohne Rücksicht auf eventuelle Ueberschreitung jener Grenzen unter den für Wein üblichen Bezeichnungen feilgehalten und verkauft werden.

2. Sobald aber ein durch Zuckerung hergestellter Wein vorliegt, so muss derselbe, wenn er ohne nähere Herstellungsweise in den Verkehr gelangen soll, selbst dann den im Gesetz ausgesprochenen Grenzzahlen genügen, wenn bei seinem Verkaufe er ausdrücklich als „kleiner" Wein bezeichnet wurde. Daraus folgt,

---

1) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters., Hyg. u. s. w.
2) Staz. sper. agr. ital. XXVIII, 112. 3) Weinl. 1895, XXVII, 378.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, No. 19 u. 20.
5) Weinl. 1895, 377. 6) ebenda XXVII, 25. 7) durch Pharm. Centralh. 1895, 407. 8) Weinlaube 1895, XXVII, 208.
9) Annal. de Pharm. 1895, 228. 10) Deutsch. Med. Wochenschr. 1895, 300. 11) Weinb 1895, 202.

3. Dass ein kleiner Wein, der seinen gesetzlichen Anforderungen nicht genügt, nur unter Bezeichnungszwang verkauft werden darf, d. h. es muss beim Verkehre damit auch ohne Befragen ausdrückliche Mittheilung von der Herstellungsweise gemacht werden (durch geeignete Bezeichnung oder anders), widrigenfalls sich der Thatbestand der Fälschung ergebe.

*Weinstatistik für Deutschland* [1]). Es werden die Vorschläge veröffentlicht, welche bei einer eventuellen Aenderung des Bundesrathsbeschlusses vom 29. April 1892 in Betreff des Extract- und Säuregehaltes Berücksichtigung finden sollen. 1. Ein Weisswein, welcher weniger als 4 ‰ Gesammtsäure, einschliesslich höchstens 0,6 ‰ flüchtiger Säure, also weniger als 3,25 ‰ nichtflüchtige Säure enthält, darf nicht weniger als 1,7 g Extract in 100 cc Wein enthalten. 2. Hinsichtlich der Rothweine erscheint die Extractgrenze mit 1,5 g in 100 cc, resp. die Grenze für den nach Abzug der Gesammtsäure verbleibenden Extractrest mit 1 g in 100 cc zu niedrig; statt dessen wäre zu setzen 1,6 g Extract und 1,1 g Extractrest. — Bezüglich des Glyceringehaltes, für welchen in dem Bundesrathsbeschlusse Angaben nicht enthalten sind, wurde, in Berücksichtigung der Thatsache, dass die höheren Glycerin-Alkohol-Verhältnisse (zwischen 10 und 14 Theilen Glycerin auf 100 Alkohol) nur bei Weinen mit hohem Gehalte an sonstigen neutralen Extractkörpern vorkommen, auf Grund einer kritischen Zusammenstellung des einschlägigen statistischen Materiales von Barth, sowie auf Möslinger's Antrag beschlossen, dass eine Beanstandung wegen Glycerinzusatzes nur dann angezeigt ist, wenn bei einem 0,5 g in 100 cc Wein übersteigenden Gesammtglyceringehalt 1. der Extractrest nach Abzug der nichtflüchtigen Säure vom Extract entweder zu mehr als $^2/_3$ aus Glycerin besteht, oder 2. bei einem Verhältniss von Glycerin zu Alkohol von mehr als 10 : 100 das Gesammtextract nicht mindestens 1,8 g in 100 cc, oder der nach Abzug des Glycerins vom Extracte verbleibende Rest nicht 1 g in 100 cc beträgt. — In Betreff der *Ausführung der Glycerinbestimmung* empfiehlt Kulisch, an Stelle des Aufnehmens des Eindampfungsrückstandes mit 10 cc Alkohol und Versetzen mit 15 cc Aether (Nachwaschen mit Alkoholäther) den Eindampfungsrückstand mit 15 cc Alkohol zu lösen und dann 22,5 cc Aether in drei Portionen zuzugeben. Zum Nachspülen werden 2 cc Alkohol und 3 cc Aether verwendet. — Auf Vorschlag von Kulisch wurde weiterhin beschlossen, bei der Probeentnahme der Moste zwei Tropfen ätherisches Senföl pro $^1/_2$ Flasche, resp. drei Tropfen pro ganze Flasche zuzusetzen. Dadurch wird die Gährung, resp. deren weiteres Fortschreiten verhindert. Durch Aufkochen kann das Senföl entfernt und dann der Most durch Hefezusatz wieder in Gährung gebracht werden. — Bezüglich der Publication der Weinstatistikresultate will man für die Folge nachstehende Gesichtspuncte walten lassen:

1. Jedem Weinbaugebiete wird ein bestimmter Raum zur Verfügung

1) Ztschr. analyt. Chemie 1894, 629; Pharm. Centralh. 1895, 263.

gestellt, in welchem vor Allem die Moste und Weine Aufnahme finden, welche Maxima und Minima in der Zusammensetzung zeigen, ausserdem eine Auswahl von Analysen, welche dazu beitragen, ein Gesammtbild von der Durchschnittszusammensetzung der Producte des betreffenden Weinbaugebietes zu geben. Analysen, aus denen sich keine sicheren Schlüsse ziehen lassen, weil sie entweder theilweise zweifelhafte Werthe enthalten, oder weil sie sich auf in der Flasche vergohrene Weine beziehen, werden ausgeschlossen. — 2. Hierdurch wird es ermöglicht werden, dass, ohne eine Beeinträchtigung der seitherigen Bestrebungen auf diesem Forschungsgebiet, die Publicationen der Weinstatistik im Wesentlichen keinen grösseren Raum einnehmen, als die ersten derartigen Veröffentlichungen.

3. Um den Ueberblick zu erleichtern, wird in Zukunft eine Gesammtübersicht der wesentlichsten Resultate gegeben werden. (Z. B. Zeitschrift für analyt. Chemie 1894, S. 708 flg.)

Weiterhin wurden von der deutschen Commission zur *Bearbeitung einer Weinstatistik* folgende Beschlüsse gefasst:

1. Die seiner Zeit angenommene Grenze für den Aschengehalt der Weine (0,14 g in 100 cc) möge durch besondere untere Grenzwerthe für jedes deutsche Weinbaugebiet ersetzt werden und sei beim Kais. Gesundheitsamt die Erläuterung zu erwirken, dass der 0,005 g in 100 cc überschreitende Gehalt an Chlornatrium für die Beurtheilung des Weines von dem gefundenen Gehalt an Gesammtmineralstoffen in Abzug zu bringen ist. — 2. Es sei für die gewöhnlichen, nicht durch Krankheiten verdorbenen Handelsweine 11 : 100 als obere Grenze des Glycerin-Alkoholverhältnisses anzunehmen und bestehe sowohl bei Naturweinen, als auch bei rationell gallisirten und nicht mit Glycerin versetzten Weinen nicht mehr als $^2/_3$ des Extractrestes, nach Abzug der nichtflüchtigen Säure, aus Glycerin. — 3. Es wird anerkannt, dass die untere Grenze für den Extractrest bei Rothweinen wenigstens um ein g für 100 cc erhöht werden solle, um der zu weit gehenden Herstellung von rothen Tresterweinen entgegen zu arbeiten. — 4. Bei Benutzung der Scheibler'schen Tabelle für Rohrzuckerlösungen zur Extractbestimmung in Süssweinen können erhebliche Fehler entstehen und sei die Halenke-Mösslinger'sche Tabelle als maassgebend anzunehmen [1]).

Aus einer Abhandlung von P. Kulisch[2]) über den *Glyceringehalt der Weine* können nur folgende wichtige Schlussfolgerungen kurz erwähnt werden. Man ist nicht mehr ohne Weiteres berechtigt, auf einen Zusatz von Alkohol zu schliessen, wenn ein Wein weniger als 7 Th. Glycerin auf 100 Th. Alkohol enthält, und man muss auf Grund der neueren Untersuchungen zugeben, dass selbst ein Gehalt von 6 Th. Glycerin auf 100 Th. Alkohol bei ganz reinen Weinen vorkommen kann, bei mit Reinhefen vergohrenen Weinen oder solchen, die Essigsäure enthielten, sogar noch ein geringerer. Da nach dem neuen Weingesetz gestattet ist, Weinen, welche als deutsche in den Handel kommen, bis zu einem Volumprocent Alkohol zuzusetzen, muss obige Grenzzahl sogar noch um 0,5 erniedrigt werden. Weine mit 5,5 Th. Glycerin auf 100 Th. Alkohol sind danach kaum zu beanstanden. Vergleicht man mit dieser Zahl den durchschnittlichen Glyceringehalt der deutschen Weine, so ergiebt sich, dass ein Alkoholzusatz von 2 % in den seltensten Fällen nachweisbar sein wird; wenn es sich um ursprünglich

---

1) Zeitsch. f. Nahr. u. s. w. 1895, 313. 2) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1894, 280. 311. 361.

glycerinreiche Weine handelt, noch nicht einmal ein solcher von 3 %. Berücksichtigt man die grossen Fehler der Methode und die weitgehenden Schwankungen, welche beim Glyceringehalt der Naturweine beobachtet worden sind, so kann man sich jedenfalls dem Zugeständnisse nicht entziehen, dass die Frage, ob einem Weine 1 Volumprocent Alkohol oder mehr zugesetzt ist, in den weitaus meisten Fällen auf Grund chemischer Untersuchungen nicht entschieden werden kann. Mehr als 2 Volumprocent Alkohol werden deutschen Weinen aus naheliegenden Gründen wohl überhaupt selten zugesetzt werden. Erfolgte der Zusatz von Glycerin bei Weinen, die an sich arm an diesem Körper waren, so wird selbst ein Zusatz von mehr als 0,5 % nicht zu erkennen sein, unter Umständen sogar bezüglich noch grösserer Mengen der Nachweis schwer erbracht werden können. Die kleineren Glycerinzusätze, welche bei extractarmen Weinen versucht werden könnten, um diese den gesetzlichen Anforderungen anzupassen, wozu unter Umständen wenige Gramme auf das Liter genügen, dürften sich immer dem Nachweis entziehen. Gerade in diesem Puncte ist auf sonstiges Beweismaterial viel mehr Gewicht zu legen als auf die chemische Analyse.

Die *Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier* führt A. Partheil[1]) wie folgt aus:

50 cc Wein oder Bier werden nach Zusatz einer Messerspitze voll Calciumcarbonat bis auf 10—15 cc eingedampft, die Flüssigkeit dann durch ein kleines Filter in eine ca. 100 cc fassende Retorte filtrirt und das Filter mit etwas Wasser nachgewaschen. Der Tubus der Retorte wird mit einem Kork verschlossen, durch dessen Bohrung ein mit Vaselin bestrichener Glasstab geht, und die Retorte sodann mit einer Kugelvorlage, in deren zweiter Oeffnung ein Kühler eingepasst ist, luftdicht in Verbindung gebracht. Die Retorte bringt man in ein Luftbad, dessen Boden aus Eisenblech besteht, dessen Wände aus mit Wasserglas zusammengeklebter Asbestpappe gebildet sind und welches mit einem Stück Asbestpappe zugedeckt ist; in dem abnehmbaren Deckel befindet sich ein Thermometer. Man destillirt nun anfangs bei gewöhnlichem Luftdruck bis fast zur Trockne, indem man das Luftbad auf 120° erhitzt. Während der Destillation wird die Vorlage durch aus der oberen Oeffnung des Kühlers abfliessendes, auf die Vorlage fallendes Wasser gekühlt. Ist die erste Destillation bei 120° beendet, so lässt man die Retorte auf ca. 60° abkühlen, evacuirt den Apparat durch eine Wasserstrahlluftpumpe, welche möglichst mit Manometer und Rückschlagventil versehen ist. Ist fast bis auf die Tension des Wasserdampfes evacuirt, so erhöht man die Temperatur des Luftbades auf 180° und setzt hierbei unter einem Druck von 25—30 mm die Destillation noch 1½ Stunden fort. Dann lässt man unter Aufhebung der Druckverminderung abkühlen, bringt durch die Bohrung des Stopfens etwa 10 cc Wasser in die Retorte und destillirt nochmals bei 120° und bei gewöhnlichem Druck soweit als möglich ab. Das Glycerin befindet sich nun vollständig in der Vorlage. Ist das Destillat in Folge Ueberspritzens gefärbt, so muss es nochmals in der gleichen Weise destillirt werden. Das Destillat wird in einen Erlenmeyer'schen Halbliterkolben gespült, Vorlage und Kühler nachgespült und auf ca. 200 cc verdünnt. Dann löst man in der Flüssigkeit 8—10 g Natriumhydroxyd, versetzt mit 5 %ig. Permanganatlösung, bis die anfangs grüne Färbung in Blauschwarz übergegangen ist, und erwärmt sodann eine Stunde auf dem Wasserbade. In die heisse

---

1) Arch. d. Pharm. 1895, 391.

Mischung leitet man sodann gasförmige schweflige Säure bis zur Entfärbung, versetzt mit 20 cc Eisessig, erhitzt auf dem Wasserbade in einer Porcellanschale bis die schweflige Säure völlig verjagt ist und fällt schliesslich die gebildete Oxalsäure mit Chlorcalcium aus der wieder auf ca. 200 cc verdünnten essigsauren Flüssigkeit aus. Das gefällte Calciumoxalat und Calciumsulfat sammelt man auf einem Asbestfilter, wäscht aus bis das Waschwasser gegen Permanganatlösung indifferent ist und bestimmt nach Lösung des Calciumoxalates in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen die Oxalsäure durch Titriren mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt. 316 Th. Permanganat entsprechen 460 Th. Glycerin.

Nach einer von J. Labarde[1]) zur *Bestimmung des Glycerins* angegebenen Methode werden 50 cc Wein in einem 250 cc fassenden, circa 100 g Bleischrot enthaltenden Kolben bis auf 1 cc eingedampft. Nach dem Erkalten giebt man 1—2 g gelöschten, fein zertheilten Kalk zu und vertheilt die Schrotkörner durch Schütteln gleichmässig. Die Extraction des Glycerins geschieht mit 75 cc einer Mischung gleicher Theile Aether und Alkohol. Man filtrirt und wäscht 3—4 mal mit der Aether-Alkoholmischung aus, giebt der Lösung 10—15 Tropfen Schwefelsäure zu, destillirt nach Zusatz von Wasser den Aether-Alkohol ab, vertreibt darauf das Wasser und verkohlt bei höherer Temperatur das Glycerin durch die vorhandene Schwefelsäure. Die erhaltene Kohle wird gewogen. Verf. will auf diese Art sehr gleichmässige Ergebnisse erzielt haben. (Die Brauchbarkeit des Verfahrens muss bezweifelt werden, weil in der Kohle sicherlich Gyps vorhanden ist, allenfalls vorhandener Zucker auch Kohle liefert; auch ist nicht ersichtlich, wie man das Gewicht der Kohle auf das gesuchte Glycerin umzurechnen hat.)

*Zur Bestimmung des Glycerins im Wein und zur indirecten Bestimmung des Mannits in mannithaltigem Wein* empfehlen G. Maucuso und Guiseppe Sgarlata[2]) folgende Methoden:

I. Directe Bestimmung des Glycerins. 25 cc Wein werden auf dem Wasserbade zur Sirupdicke gebracht und mit frisch gefälltem ammoniakalischem Bleihydrat behandelt. Der Niederschlag wird unter Ausschluss von $CO_2$ filtrirt, so zwar, dass der Trichter mit einem zweiten Trichter bedeckt ist, dessen Rohr mit einem Aetzkaligefäss in Verbindung steht. Das Filtrat wird mit concentrirter $H_2SO_4$ übersättigt, abermals filtrirt und das neue Filtrat sodann mit Normal-Kaliumpermanganat oxydirt. Die verbrauchten cc der Normallösung, multiplicirt mit der Constanten 0,1 für Glycerin, ergeben die Menge des Glycerins in 25 cc Wein. — II. Indirecte Bestimmung des Glycerins. 25 cc Wein werden auf dem Wasserbade zur Sirupdicke gebracht, der Rückstand mit basischem Bleiacetat gefällt und filtrirt. Das Filtrat wird in einem 500 cc fassenden Messgefäss aufgefangen. Die eine Hälfte des Filtrats wird mit Soda entbleit und im Filtrate davon mit Fehling'scher Lösung die Glykose titrirt. Mit der anderen Hälfte wird der Oxydationsversuch angestellt, und der Permanganatverbrauch desselben nach dem Ansäuern mit $H_2SO_4$ und Filtriren bestimmt. 1 cc der Permanganatlösung entspricht 0,0081 g Glykose. Eine Umrechnung der durch Titration mit Fehling'scher Lösung ermittelten Zahl für Glycose auf Permanganat und eine Subtraction der gefundenen Zahl vom Gesammtpermanganatverbrauch ergiebt die Zahl für Glycerin. — III. Indirecte Bestimmung des Mannits. a) In 25 cc des Weines wird das Glycerin direct nach I

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, I, 568.
2) Staz. sperim. agr. Ital. 1895, 236.

bestimmt. b) In 50 cc des Weines wird die Glykose und der Gesammtpermanganatverbrauch nach II bestimmt. Eine Subtraction der Zahlen für Glycerin und Glykose vom Gesammtpermanganatverbrauch ergiebt den Werth für Mannit. 1 cc Permanganatlösung entspricht 0,0089 g Mannit.

A. Halenke und W. Möslinger [1]) berichten ausführlich über die von ihnen gemachten Vorschläge zur Einführung *einheitlicher Untersuchungsmethoden für Most und Wein*, welche in den Beschlüssen der Commission für Bearbeitung einer deutschen Weinstatistik (19. September 1892 zu Heidelberg, 20. Mai 1893 zu Heilbronn, 10. August 1893 zu Neustadt a. H.) Ausdruck und Annahme fanden. Eine der Arbeit beigegebene Tabelle enthält die Ergebnisse der Untersuchung von 116 Pfälzer Mosten des Jahrgangs 1892. — Den Mittheilungen im Jahresber. 1894 über die anzuwendenden Untersuchungsmethoden ist noch Folgendes hinzuzufügen:

Bestimmung der freien Säure (Gesammtsäure). Zur Titration dienen 25 cc Flüssigkeit, die bis zum beginnenden Sieden erhitzt wird. Als Indicator dient Azolitminpapier.

Bestimmung der Gesammtweinsäure: 100 cc Most oder Wein werden im Becherglas mit 2 cc Eisessig und 15 g gepulvertem Chlorkalium versetzt, letzteres durch Umschwenken gelöst und bei Most 20 cc. bei Wein 10—15 cc 96 %igen Weingeistes zugefügt. Nach minutenlangem Reiben mit dem Glasstab an der Gefässwand wird 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wird im Gooch'schen Tiegel über Asbest oder besser über Filtrirpapierstoff an der Saugpumpe abfiltrirt. Zum Auswaschen dient ein Gemisch von 15 g Chlorkalium, 20 cc Weingeist und 100 cc Wasser, wovon im Ganzen nicht mehr wie 20 cc zur Verwendung gelangen. Zuletzt wird mehrmals mit Alkohol ausgewaschen. Den Niederschlag sammt Filtermasse spült man dann mit kochendem Wasser in das Fällungsglas zurück und titrirt die siedend heisse Lösung mit Kalilauge unter Verwendung von Azolitminpapier als Indicator. Als Correctur werden 0,15 cc Normallauge zugezählt.

Bestimmung der freien Weinsäure (aus der Alkalinität der Asche). Nachdem die Asche aus 50 cc Wein oder Most durch Verkohlen und Auslaugen, unter Vermeidung des Verbrennens mit Flamme, hergestellt und gewogen ist, wird sie in der Platinschale mit 5 cc, bei Most nach Bedarf mit 10 cc Halbnormalsalzsäure und 25 cc siedenden Wassers übergossen und heiss mit Normallauge unter Verwendung von Azolitminpapier als Indicator titrirt. Zieht man die der Alkalinität der Asche entsprechende Anzahl cc von derjenigen Anzahl cc ab, welche für die Acidität bei Bestimmung der Gesammtweinsäure gefunden wurden, so ergiebt die Differenz diejenige Zahl cc, welche, multiplicirt mit dem Weinsäuretiter der Lauge mal 2, die Menge der vorhandenen freien Weinsäure darstellt. Ist diese Differenz Null oder negativ, so ist keine freie Weinsäure vorhanden. Fällt sie dagegen positiv aus, so ergiebt diese Differenz mit 0,15 multiplicirt die Anzahl g freier Weinsäure in 100 cc Most oder Wein, sofern mit Normallauge titrirt wurde.

Bei Prüfung einer grossen Anzahl *Weine auf schweflige Säure* hat M. Ripper [2]) gefunden, dass freie schweflige Säure nur in äusserst geringen Mengen, so 0,0003—0,026 g als $SO_2$ berechnet in 100 cc, vorhanden ist, und zwar zeigten gerade bessere Weine einen höheren Gehalt an gesammtschwefliger Säure, also auch an aldehydschwefliger Säure. Die Anreicherung der letzteren erklärt

---

1) Zeitschr. anal. Chem. 1895, 263. 2) Forschber. über Lebensm. u. s. w. 1895, 12.

sich Verf. in der Weise, dass der Alkohol der wiederholt abgestochenen, mit atmosphärischer Luft in Berührung kommenden Weine theilweise zu Aldehyd oxydirt wird, welches sich mit der schwefligen Säure des (Weines) frisch geschwefelten Fasses verbindet. Das Schwefeln des Weines geschieht nicht nur, um Mikroorganismen zu tödten, sondern hauptsächlich wegen der Entwickelung des Weines, und ist somit als nothwendig zum Ausbau des Weines zu betrachten. Nach Verf. sind an Wein in Bezug auf schweflige Säure folgende Anforderungen zu stellen: Der grösste Theil der schwefligen Säure muss gebunden, d. h. als aldehydschweflige Säure vorhanden sein; die freie schweflige Säure darf höchstens 0,002 g $SO_2$ in 100 cc betragen.

Ueber die *Veränderungen der schwefligen Säure im Wein;* von E. Rieter[1]). Die Versuche sprechen dafür, dass die gebundene schweflige Säure im Wein nicht immer nur aldehydschweflige Säure sein muss.

Ueber den *zulässigen Gehalt des Weins an schwefliger Säure;* von B. Haas[2]). Das Gutachten der Wiener medicinischen Facultät wird im Wesentlichen nicht alterirt werden, wenn der zulässige Maximalgehalt des Weins an freier schwefliger Säure auf 8—10 mg pro Liter festgesetzt wird. Medicinalweine dürfen jedoch keine freie schweflige Säure enthalten. Zur Feststellung des Maximalgehaltes an aldehydschwefliger Säure sind noch weitere Versuche nöthig.

Ueber die in Frankreich eingeführte *Entfärbung von Rothweinen zu Weissweinen mittels schwefliger Säure und über die Untersuchung solcher Weine* berichtete Grengel[3]).

E. Burker[4]) hat umfassende Untersuchungen darüber angestellt, ob man genauere Ergebnisse erhält, wenn man zur *Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein* die flüchtigen Säuren im Wein im Vacuum destillirt oder mit Wasserdampf unter gewöhnlichem Atmosphärendruck übertreibt. Die Destillation mit Wasserdampf gab bei allen Versuchen übereinstimmende, exacte Resultate, so dass der Verf. die Anwendung der zeitraubenden Vacuumdestillation für überflüssig hält. Er setzt das Maximum an flüchtigen Säuren für französische Weine auf 0,70 g pro 1 Liter (berechnet auf $H_2SO_4$) fest, während für algerische und tunesische Weine dieses Maximum zu 1,60 g anzunehmen sei.

Nach E. Beckmann[5]), welcher über die *Anwendung neuerer physikalischer Methoden zur Beurtheilung von Milch, Wein und Bier* berichtet, kann in dem alkoholischen Destillate des Weines der *Alkoholgehalt* ebenso schnell und genau durch eine Gefrierpunctsbestimmung, wie durch Ermittelung des specifischen Gewichtes festgestellt werden. Bei nicht extractreichen Weinen kann man die Destillation umgehen, indem man den Gefrierpunct vor

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 21. 2) ebenda 37.
3) Union pharm. 1895, 375. 4) Compt. rend. 1895, 1223.
5) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1895, II, 367.

und nach dem Abdunsten des Weingeistes bestimmt und aus der Differenz den Alkoholgehalt berechnet. Extractreiche Weine würden hierbei zu viel Alkohol ergeben. Durch Bestimmung des Gefrierpunctes des entgeisteten Weines können Schlüsse auf die Natur des Extractes und event. auf dessen Menge gezogen werden. Aus der Gefrierpunctserniedrigung, welche durch Inversion des entgeisteten Weines veranlasst wird, lässt sich auf etwa vorhandenen Rohrzucker schliessen; dessen quantitative Bestimmung ist sicherer auf gewichtsanalytischem Wege auszuführen. Die Leitungsfähigkeit erscheint zunächst abhängig vom Salz- und Säurengehalt, wird aber in nicht unerheblichem Grade beeinflusst durch den vorhandenen Alkohol und die Extractstoffe; durch Entfernung des Alkoholes wird die Leitfähigkeit erhöht. Veraschen und Ueberführung der Asche in Chloride würde bei Abwesenheit von Säure eine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit bedingen; bei Anwesenheit von Säure kann aber durch Entfernung derselben die Leitfähigkeit stark heruntergedrückt werden. Es bedarf einiger Uebung, um zuverlässige Schlüsse aus den verschiedenen Leitfähigkeiten zu ziehen. Reines Wasser drückt die Leitfähigkeit herab, aber nicht proportional seiner Menge; Brunnenwasser wird durch seinen Salzgehalt das Ergebniss etwas ändern. Indem man die Leitfähigkeit 1. des Weines für sich, 2. nach dem Entgeisten, 3. nach dem Entgeisten und Neutralisiren mit MgO bestimmt, erhält man 3 Constanten, die zur Charakterisirung des Weines sehr geeignet sind. Vermittels derselben gelingt es, eine Weinsorte mit Sicherheit zu identificiren, vorausgesetzt, dass der Wein nicht inzwischen chemische Veränderungen erlitten hat.

Zur *Bestimmung des Gerbstoffs im Weine* werden nach A. Vigna[1]) 50 cc Wein mit 40 cc einer 8 %ig. Alaunlösung gemischt und mit verdünntem Ammoniak genau neutralisirt. Der kräftig geschüttelte Niederschlag wird auf einem glatten Filter abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, abgespritzt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Indigolösung gemischt. Die Titrirung geschieht mit Permanganatlösung.

Ueber die *Bestimmung der Gerbsäuren;* von A. Girard[2]). Verf. erklärt als Ursache der ungenügenden Ergebnisse, welche bei der Gerbstoffbestimmung nach seiner Methode (1882) erhalten werden, die sehr abweichende, unreine Beschaffenheit der zur Absorption der Gerbsäuren zu verwendenden Darmsaiten. Diese enthalten häufig mehrere Procente Fett und Salze, welche sie während der Analyse mehr oder weniger verlieren.

Zur *Bestimmung des Gerbstoffes im Wein* wendet E. Manceau[3]) folgende Methode an:

Ungefähr 100 cc des Weines werden in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase mit 1 g Darmsaiten 8 Tage bei 15° stehen gelassen, nach welcher Zeit sämmtlicher Gerbstoff an die Haut gebunden ist. Man titrirt

1) Staz. sper. agr. ital. 1895, 19. 2) Compt. rend. 1894, 358.
3) Compt. rend. CXXI, 646.

darauf mit einer Permanganatlösung, von welcher 1 cc 0,2 mg Gallotannin entspricht, unter Benutzung von schwefelsaurer Indigotinlösung als Indicator. Die Differenz zwischen dem zur Entfärbung von 25 cc des ursprünglichen Weines nöthigen Volumen Permanganatlösung und dem zur Entfärbung von 25 cc des gerbstofffreien Weines nöthigen Volumen entspricht der Menge des in 25 cc Wein enthaltenen Gallotannins. — Zur Darstellung der Darmsaiten bedient man sich nicht geölter Violinsaiten des Handels, welche durch Behandeln mit verdünntem Alkohol, angesäuertem und endlich reinem Wasser von allen löslichen, Permanganat reducirenden Bestandtheilen befreit werden.

Zum *Nachweis von Abrastol im Wein* hat Sinibaldi[1]) die folgende Methode angegeben:

25 g Wein werden zur Abstumpfung der Säure mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Nach der Trennung im Scheidetrichter wird der Amylalkohol einmal aufgekocht, um Spuren von Ammoniak zu entfernen, und nach dem Erkalten mit Eisenchloridlösung geschüttelt. Bei Anwesenheit von Abrastol entsteht eine schieferblaue Färbung, der Amylalkohol setzt sich mit derselben Farbe ab.

In *Wein, Bier, Conserven, Sirupen, Confitüren* (letztere drei in Wasser gelöst, oder mit Amylalkohol angerieben), *Fetten* (mit 20—25 % Aethylalkohol ausgezogen) lässt sich das *Abrastol* nach Bellier[2]) auf folgende Weise *nachweisen*. Die betreffende Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Amylalkohol ausgeschüttelt, letzterer sodann abgehoben und verdampft. Der verbleibende Rückstand wird mit 1 cc Salpetersäure (1 conc. Salpetersäure : 1 Wasser) versetzt und etwa auf $^1/_2$ cc eingedampft und in ein Reagensglas gebracht, die Schale mit 1 cc Wasser nachgespült. Zu dieser Lösung werden 0,2 g Ferrosulfat und nach Lösung desselben Ammoniak im Ueberschuss und 5 cc Alkohol gegeben, sowie einige Tropfen conc. Schwefelsäure, um den entstandenen Niederschlag zu lösen. Nach dem Umschütteln lässt man absetzen und filtrirt. Bei Anwesenheit von Abrastol ist das Filtrat deutlich roth gefärbt. Natürlich vorkommende Farbstoffe beeinflussen die Reaction nicht, da sie entweder bei der Behandlung mit Salpetersäure zerstört werden oder in Amylalkohol unlöslich sind, künstliche Farbstoffe können dadurch entfernt werden, dass man den Verdampfungsrückstand mit verdünnter Essigsäure aufnimmt und die Lösung über Leinenzeug zur Trockne eindampft. Aus dem Rückstande nimmt Wasser das Abrastol auf.

Zum *Nachweis von Alaun im Wein* versetzt Georges[3]) 20 cc Wein mit 2 cc einer wässerigen Tanninlösung, welche 3,4 g davon in 100 cc enthält und wovon jeder cc 5 mg Aluminium fällt, eine Menge, die in 0,0463 g Alaun enthalten ist. Man schüttelt um und setzt 4 cc einer Lösung von 24 g neutralem essigsaurem Natrium in 100 cc Wasser zu. Durch Hinzufügen des letzteren nimmt der Wein eine rothbraune Färbung an; man schüttelt und lässt absetzen. Hat sich nach 5 Minuten ein käsiger, hellvioletter Niederschlag gebildet, so kann man auf Zusatz von Alaun schliessen; andernfalls würde der Wein klar bleiben oder nur einen leichten,

---

1) Monit. scient. 1894, 842. 2) ebenda 1895, 191; Apoth. Ztg. 1895, 635. 3) Rép. de Pharm. 1895, 344.

pulverigen Niederschlag von der Farbe des Weines geben. Controliren lassen sich die erhaltenen Resultate durch eine gewichtsanalytische Bestimmung des Aluminiums und durch die Prüfung des nach obiger Methode erhaltenen Niederschlags auf dem Filter. Der in einem mit Alaun versetzten Weine erhaltene Niederschlag ist auf dem Filter gallertartig und von schwarzblauer Farbe; im anderen Falle jedoch roth und es gehen beim Auswaschen desselben immer Theile mit durch das Filter.

Ueber die *Wirkung und den Nachweis eines Zusatzes von Alaun zu Wein;* von F. Sestini[1]). Durch mehrere Versuche konnte der Verfasser feststellen, dass bei einem Zusatze von 30 g Alaun für je 100 Liter Wein die Menge des Aluminiumoxydes in der Asche nicht in gleicher Weise zunimmt, so dass man aus der Bestimmung desselben nicht auf Verfälschung schliessen darf. Vom Alaunzusatz wird aber die Menge der Sulfate in der Asche vergrössert, diejenige aber der Phosphorsäure ein wenig vermindert. Es folgt daraus, dass, während zur Lösung der Frage, ob ein Wein mit Alaun versetzt worden sei, die einfache Bestimmung der Thonerde häufig unzureichend ist, sichere Hinweise gegeben werden durch eine Vermehrung der Sulfate und eine gleichzeitige Abnahme der Phosphate. Der Zusatz des Alauns zu Wein, um diesen länger haltbar zu machen, scheint vielmehr das Sauerwerden zu begünstigen. Aus diesem Grunde und auch deshalb, weil bei diesem Verfahren in den Wein nutzlose Sulfate eingeführt und nützliche Phosphate entfernt werden, ist dasselbe ganz zu verwerfen.

Zur *volumetrischen Bestimmung von Sulfaten* mit Hülfe von gelbem chromsauren Kalium bedient sich E. Prothière[2]) einer $^1/_{10}$-Norm. Chlorbaryumlösung. Sind die Sulfate vollständig ausgefällt, so erkennt man die Endreaction, indem man einen Tropfen der titrirten Lösung mit einem, auf einem Stück weissen Papiere befindlichen Tropfen wässeriger Kaliumchromatlösung zusammenbringt. Die Farbe desselben schlägt alsdann von goldgelb nach weissgelb um, während sie nicht verändert wird, so lange noch Sulfate vorhanden sind. Die zu titrirende Flüssigkeit wird vorher mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, um die unlöslichen Baryumsalze, welche durch etwa vorhandene Phosphorsäure, Kohlensäure, Oxalsäure etc. gebildet werden könnten, in Lösung zu halten. Bei Untersuchung gefärbter Flüssigkeiten, wie Wein, empfiehlt es sich die Kaliumchromatlösung nicht auf weisses, sondern auf schwarzes Papier zu bringen. Die Tropfen erscheinen auf demselben schwarz und die Bildung kleinster Spuren von Baryumchromat giebt sich durch eine milchigweisse Trübung zu erkennen.

Zur *Bestimmung von Kaliumsulfat im Wein* berichtet L. Hugounenq[3]). Derselbe hat in Weinen der verschiedensten Art (Traubenweine, Weine aus trocknen Früchten) Schwefelsäurebe-

1) Staz. sperim. agr. Ital. 1895, 281. 2) Union pharm. 35, 151.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, I, 349.

stimmungen vorgenommen. Wurde die Fällung der Säure im Weine selbst ausgeführt, so wurde stets ein niederer Schwefelsäuregehalt nachgewiesen, als wenn die Fällung in dem angesäuerten, wässerigen Auszug der Asche ausgeführt wurde. Verfasser hält die Ansicht, dass obige Thatsache auf der Löslichkeit des Baryumsulfats in den Tartraten des Weines beruhe, für irrig und sagt: Im Wein (wie in vielen anderen Naturproducten) ist der Schwefel vorhanden als freies Sulfat, ferner als Sulfat, das entweder lose an colloidale Substanzen gebunden ist oder nur von diesen zurückgehalten wird, und schliesslich als organisch gebundener, durch Baryumsalze nicht fällbarer Schwefel, so dass nur die directe Fällung der Schwefelsäure in den ursprünglichen Weinen richtige Resultate giebt. Bei der Veraschung des Weines werden nun die beiden letzteren Formen des Schwefels in Schwefelsäure übergeführt und verursachen das Auffinden eines grösseren Schwefelsäuregehaltes. Nebenbei giebt Verf. an, dass Weine aus getrockneten Früchten oft dadurch charakterisirt sind, dass der Unterschied des Gehaltes an Kaliumsulfat im Wein und in der Asche grösser ist, als 0,2 g pro 1 Liter, was unter Umständen als diagnostisches Hülfsmittel zur *Erkennung von Rosinenwein* dienen könnte.

Zum *Nachweis von Fluor im Wein* versetzt man nach G. Nivière und A. Hubert[1]) 100 cc Wein mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction, kocht auf und fügt 2—3 cc einer 10 %ig. Chlorcalciumlösung zu. Man filtrirt durch ein quantitatives Filter, verascht dasselbe sammt dem Niederschlage, verreibt die Asche mit dem Drittel ihres Gewichts gefällter Kieselerde und bringt das Ganze in einen Probircylinder zu einem ½ cc eines Gemisches aus gleichen Theilen Nordhäuser und englischer Schwefelsäure von 66 Bé. Vermittels eines Korkes verbindet man den Reagenscylinder mit einem U-förmig gebogenen Kugelrohr nach Will und Varrentrapp, wovon die mittelste Kugel etwas Wasser enthält. Man erwärmt den Reagenscylinder; es wird Fluorsiliciumgas entwickelt, welches sich mit Wasser zersetzt in gelatinirende Kieselsäure, die das vorgelegte Wasser trübt, und Kieselfluorwasserstoffsäure. Zu bemerken ist hierzu, dass man das verwendete Filtrirpapier vorher nach der angegebenen Methode auf Fluorcalcium untersuchen muss. — Das Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung dienen, jedoch ist hierzu 1 Liter Wein nothwendig. (Ueber den Nachweis von Fluor s. auch unter „Bier“.)

Um die langwierige Vergährung des Zuckers vor Ausführung der *Phosphorsäurebestimmung im Wein* zu umgehen, verfährt R. Wirth[2]) wie folgt:

100 cc Wein werden in einen Kolben gebracht und auf dem Wasserbade vorsichtig völlig vom Alkohol befreit. Man lässt etwas abkühlen und setzt dann zur Oxydation der organischen Substanzen 30--50 cc Salpetersäure

1) Monit. scientif. 1895, 324. 2) Chem. Ztg. 1895, 1786.

vom specifischen Gewicht 1,2 hinzu, erwärmt mässig, bis die erste heftige Reaction vorüber ist, und erhält dann die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis dieselbe wasserklar geworden, d. h. die Oxydation der organischen Substanzen vollendet ist. Nun spült man die Flüssigkeit in ein Becherglas, concentrirt durch Eindampfen und fällt bei 50° C. mit Molybdänlösung. Den sich sofort ausscheidenden Niederschlag lässt man 2 Stunden bei 50° C. im Wasserbade absetzen, filtrirt, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, löst ihn in Ammoniak und fällt mit Magnesiamixtur. Wenn die Oxydation mit Salpetersäure nicht genügt, so kann man nach dieser die Lösung eindampfen und die schwachsaure Flüssigkeit mit concentrirter Permanganatlösung (30 g $KMO_4$ in 1 Liter) in der Siedehitze oxydiren bis zum Auftreten eines Niederschlags von Mangansuperoxydhydrat. Dieser wird in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Eindampfen vom Chlor befreit, mit Ammoniak schwach übersättigt, dann mit Salpetersäure angesäuert und wie oben weiter behandelt. —

Eine directe Fällung des Weines mit Molybdänlösung unter Zusatz von Salpetersäure (nach Laszló, Jahresber. 1894) kann Wirth nicht empfehlen, da die grossen Mengen organischer Substanzen eine unvollständige Fällung der Phosphorsäure verursachen können.

Versuche über die *Abscheidung der Salicylsäure aus Wein*, angestellt von E. Claassen[1]) ergaben, dass sich nach dem Ansäuern des Weines mit verdünnter Schwefelsäure am besten ein Gemisch von Aether und Petroläther zur Ausschüttelung eignet. Verfasser verwendete gleiche Maasstheile Aether und Petroläther von 0,670 spec. Gew. und erhielt die Salicylsäure sofort in so reinem Zustande, dass die Reaction mit Eisenchlorid angestellt werden konnte. Die Trennung der Aetherschicht vom Weine ging leicht von Statten, ein Umstand, der bei der bisher üblichen Ausschüttelung mit Chloroform (oder Aether) nicht der Fall war, wobei sich oft emulsionsartige Flüssigkeiten bildeten, die der Arbeit sehr hinderlich waren. Ein Abdampfen des Weines vor dem Zusetzen der Aethermischung ist nicht von Nutzen, da die Trennung der Aetherschicht vom Weine um so leichter von Statten geht, je niedriger das specifische Gewicht ist.

Zum *Nachweis von Salicylsäure im Wein* empfiehlt Spica[2]) den Wein mit Petroleumäther auszuschütteln; auf diese Weise konnte Verf. noch 0,01 g Salicylsäure in 900 g Wein mittels Eisenchlorid erkennen. — Spica empfiehlt ferner folgende Methode, um die Salicylsäure im Weine nachzuweisen, wozu die Salicylsäure in Pikrinsäure übergeführt wird. 10 cc eines 1 mg Salicylsäure im Liter enthaltenden Weines (also entsprechend = 0,00001 g Salicylsäure) werden mit 10 cc Aether ausgeschüttelt, 5 cc der ätherischen Lösung verdunstet, der Verdunstungsrückstand mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure erwärmt, 2—3 Tropfen Salmiakgeist und 1 cc Wasser zugesetzt. Es entsteht eine gelbe Lösung, mit der ein Faden weisser Wolle gelb gefärbt werden kann.

Ueber einen *saccharinhaltigen Wein* berichtete F. Freyer[3]).

Zum *Nachweis von Fuchsin und einem Vinolin in Weinen*,

---

1) Pharm. Rundsch. Newyork 1895, 38. 2) Gazz. chim ital. 1895, 207.
3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 88.

*Likören und wässerigen Flüssigkeiten* empfiehlt Annibale Ferraro[1]) folgendes Verfahren:

Man mischt in einem Reagensglase 10 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit, 5—15 cc Wasser, je nach dem Alkoholgehalt der Flüssigkeit, 5—20 Tropfen Ammoniak und 2—3 cc Ricinusöl oder Pfefferminzöl. Alsdann schüttelt man kräftig durch und lässt die Schichten sich trennen. Wurde nach diesem Verfahren Wasser, welches im Liter 2—10 mg Fuchsin enthielt, behandelt, so erschien die im oberen Theile des Gläschens befindliche Emulsion schön rosa, während die untere wässerige Flüssigkeit farblos blieb. Ebenso verhielt sich mit Alkohol versetzte wässerige Fuchsinlösung. Wurde mit Fuchsin versetzter Rothwein verwendet, so entstand gleichfalls eine rosa gefärbte Emulsion. Die unten befindliche Weinschicht bleibt dunkelbraun. Setzt man, wie angegeben, Ammoniak zu, so verwendet man zweckmässig Ricinusöl. Arbeitet man ohne Alkali, so geht das Fuchsin besser in Pfefferminzöl über. Aehnlich verhält sich das Vinolin; indessen verläuft die Reaktion nicht so schön, insbesondere dann nicht, wenn es sich um neuen, noch nicht vollständig vergohrenen und geklärten Wein handelt. Das Vinolin lässt sich in wässerigen und alkoholischen Flüssigkeiten, nicht aber in Rothwein, durch vorsichtiges Zugeben von concentrirter Schwefelsäure nachweisen. Man lässt dieselbe an der Wand des Reagensglases hinunterfliessen: auf dem Boden sammelt sich dieselbe mit schön violetter Farbe.

Zum *Nachweis von Anilinfarbstoffen in Wein* haben Mathieu und Morfaux sowie Debrun[2]) Methoden angegeben.

Nach R. Heise[3]) besteht der *Heidelbeerfarbstoff* aus zwei Körpern, von denen der eine (A) unlöslich in verdünnten Säuren, der andere (B) darin löslich ist. Sie erwiesen sich als identisch mit den Farbstoffen des Rothweines. Der Farbstoff A, $C_{14}H_{14}O_7$, ist dunkelbraun, unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff; löslich in 60 %ig. Weingeist. Säuren färben die Lösung roth. Der Farbstoff B, $C_{20}H_{24}O_{12}$, ist rothviolett, löslich in Wasser, Weingeist und Essigsäure; unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Säuren färben die Lösung roth. Der Farbstoff wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in den Farbstoff A und Zucker gespalten.

Zur *chemischen Charakteristik des Heidelbeersaftes und seiner Gährungsproducte* stellte W. Nacken[4]) eingehende Untersuchungen an. Nach einem Ueberblick über die einschlägige Literatur beschreibt Verf. zunächst die Darstellung und Eigenschaften des Farbstoffes. Die Herstellung desselben wurde nach mehreren Methoden versucht; dieselbe gelang am besten durch Versetzen des mit Natronlauge nahezu neutralisirten Saftes mit reinem Hautpulver, auf welchem der Farbstoff niedergeschlagen wurde. Die Trennung des Farbstoffes von dem Hautpulver wurde durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur erreicht. Die Lösung wird mit Sodalösung beinahe neutralisirt, wobei der Farbstoff sich mit schön blauer Farbe abscheidet. Die Analyse des Farbstoffes ergab 53,33 Kohlenstoff, 5,39 Wasser-

1) Bolletino Chimico Farmaceutico 1895, I. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 760. 3) Arb. a. d. Kais. Gesundh. Amt 1894.
4) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 350.

stoff, 41,28% Sauerstoff, annähernd der von Heise ermittelten Formel $C_{10}H_{12}O_6$. Durch anhaltendes Einleiten von Chlor in den Saft wurde eine Verbindung in gelben Flocken erhalten, die nach dem Trocknen ein amorphes, gelblich-graues Pulver darstellten. Der Gerbstoff des Saftes wurde durch Ausschütteln mit einem Gemische von 3 Vol. Essigäther und 1 Vol. Aether als eine braune, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse erhalten. Derselbe ist nach seinem Verhalten als Glykosid anzusehen. Als Säuren des ursprünglichen Saftes wurden Citronensäure und Apfelsäure gefunden, dagegen fehlen Oxalsäure und Weinsäure; von den Kohlenhydraten wurden Glykosen, Pentosen und Inosit nachgewiesen. In den Bouquetstoffen des vergohrenen Saftes wurden durch Fractioniren Caprinsäure, Propionsäure, Baldriansäure, Buttersäure, sowie Aldehyd gefunden. Die Säuren sind als Aethylester vorhanden.

Zum *Nachweis des Farbstoffes der Kermesbeere* (Phytolacca decandra) benutzt R. Heise[1]) die Eigenthümlichkeit des letzteren, mit Thonerde keinen Lack zu bilden. 20 cc des zu prüfenden Weines werden mit 10 cc einer 10%igen Natriumcarbonatlösung versetzt und durchgeschüttelt. Reagirt die Mischung auf Lakmus noch sauer, so ist tropfenweise Sodalösung bis zur Neutralisation hinzuzufügen. Ist das Filtrat roth gefärbt, so wird das Vorhandensein des Phytolaccafarbstoffes durch folgende Identitätsreaction festgestellt: 1. Durch Schütteln mit Amylalkohol wird der Phytolaccafarbstoff weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung entzogen. 2. Die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und eine concentrirte Lösung von Natriumbisulfit hinzugegeben; der Farbstoff bleibt unverändert. 3. Fixe Alkalien färben die Flüssigkeit rein gelb. Selbstverständlich muss der Prüfung auf Phytolaccafarbstoff nach dieser Methode eine Untersuchung des Weines auf Theerfarben vorausgehen, und sind diese gegebenen Falls entsprechend zu berücksichtigen. — Der *Farbstoff der Kermesschildlaus* (Lecanium Ilicis L.) zeigt in wässeriger Lösung folgende Reactionen: Alkalien, Kalkwasser und Alkalicarbonat geben eine tief violette Färbung, die in den beiden ersten Fällen nach wenigen Minuten unter Braunfärbung abblasst. Eisenacetat giebt einen schwarzen Niederschlag. Bleiacetat: violetter Niederschlag. Kupfersulfat: rothvioletter Niederschlag. Natriumacetat: violette Färbung. Natriumsulfit und Essigsäure verändern nicht. Alaun: carmoisinrothe Färbung. Alaun und Ammoniak oder Soda: der Farbstoff fällt vollständig als carmoisinrother Lack. Durch Aether oder Amylalkohol kann der Farbstoff der wässerigen Lösung entzogen werden.

Ueber das *Verhalten des Farbstoffes der Kermesbeere gegen Halogene* berichten A. Hilger und C. Mai[2]). Während der Farbstoff der Weintraube und der Heidelbeere durch Chlor,

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895, 513.
2) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 343.

Brom und Jod rasch entfärbt wird, tritt eine Entfärbung des Kermesbeerfarbstoffes durch Jod nicht ein. Dieses Verhalten empfehlen die Verf. als Mittel zur Unterscheidung dieser Farbstoffe. Fügt man z. B. zu 5 cc Rothwein 10 Tropfen einer 5 %igen Jodjodkaliumlösung und lässt 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man aus dem trüb gewordenen Gemische nach dem Filtriren und Zugeben von überschüssiger Thiosulfatlösung eine farblose Flüssigkeit. Ist dagegen Kermesfarbstoff vorhanden, so erhält man ein mehr oder weniger rothes Filtrat, das selbst nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefärbt bleibt. Rothweinfarbstoff giebt beim Behandeln von 5 cc Rothwein mit 2 Tropfen Essigsäure und 0,5 Zinkstaub bei kräftigem Umschütteln nach 10 Minuten ein ganz oder nahezu farbloses Filtrat, das beim Stehen an der Luft sich von der Oberfläche her violett zu färben beginnt. Heidelbeersaft verhält sich ebenso, nur ist die eintretende Färbung mehr grünlichblau. Kermesbeersaft dagegen liefert ein unveränderliches, gelbes Filtrat.

Eine einfache *Reaction für den Nachweis, ob ein Wein durch Zusatz von vegetabilischen Stoffen künstlich gefärbt* ist, hat A. Scala[1]) aufgefunden. Versetzt man in einem Reagensglase 3 cc reinen, nicht künstlich gefärbten Rothweins mit 1 cc einer 5 %igen Kaliumnitratlösung, mischt stark und lässt 24 Stunden stehen, so verliert schon bald der Rothwein seine lebhafte Farbe, wird gelbröthlich und zeigt einen feinen, erst in durchsichtigen Schichten auftretenden Niederschlag. Dieselbe Menge rothen Naturweins mit einer 5%igen Formaldehydlösung versetzt, dann erhitzt und 24 Stunden stehen gelassen, giebt ebenfalls baldige Trübung und Niederschlag. Die Färbung verwandelt sich in Kirschroth. Die Farbstoffe von Sambucus, Kermesbeeren und von Heidelbeeren, welche man vielfach zur Färbung des Weins verwendet, werden durch die beiden Reagentien nicht niedergeschlagen. Wenn man sie dem Weisswein zusetzt oder mit dem natürlichen Farbstoff des Rothweins vermischt, so kann man sie leicht dadurch erkennen, dass eine kastanienbraune oder tief dunkelrothe Färbung entsteht. Bei Zusatz der betreffenden Farbstoffe zu Rothwein kann man sie stets nachweisen, wenn man den letzteren concentrirt und dann die Kaliumnitratlösung oder die Formaldehydlösung einwirken lässt. — Einige dem Theer entstammende Farbstoffe verhalten sich dieser Reaction gegenüber ähnlich; man muss deshalb erst mit den gewöhnlichen Mitteln auf Theerfarbstoffe untersuchen, wenn man die Natur des zugesetzten Farbstoffes feststellen will. Bei den Theerfarbstoffen ist die Reaction mit Kaliumnitrat sicherer als die mit Formaldehyd.

Ueber die *Farbstoffe der californischen Rothweine und deren Unterscheidung von fremden Farbstoffen* berichtete Bigelow[2]).

*Krystallbildungen in einem Absatze von Rothwein* beobachtete

---

1) Annal. dell' Jstituto d'Jgiene sperimentale della B. Universita di Roma IV. Band. 2. Heft. 2) Journ. amer. Chem. Soc. 1895. XVII, 213.

Günther[1]). Der Absatz löste sich in kochendem Wasser, aus der Lösung konnten aber durch Krystallisiren die fraglichen Formen nicht mehr erhalten werden. Auf Grund der mikroskopischen Prüfung lassen sich die Gebilde der Wachsthumsformen hemimorpher, einachsiger oder rhombischer Krystalle von sehr schwachem Lichtbrechungsvermögen bezeichnen. Die Krystalle sind doppeltbrechend mit vollkommen symmetrischer Auslöschung und schliessen nicht unbeträchtliche Mengen des rothen Weinfarbstoffes ein.

Zur *Ausführung der Fehling'schen Titrirung in der Weinanalyse* gab A. Bornträger[2]) eine genaue Beschreibung des einzuhaltenden Verfahrens.

Ueber den *Einfluss der Gegenwart der Bleiacetate auf das Ergebniss der Bestimmung des Invertzuckers nach der Methode Fehling-Soxhlet;* von Arthur Bornträger[3]). Bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen von neutralem oder basischem Bleiacetat findet man nach dem titrimetrischen Verfahren nach Fehling-Soxhlet zu wenig Zucker. Bei zuckerreichen Flüssigkeiten muss das Blei vor der Titrirung mit Fehling'scher Lösung entfernt werden, wozu sich am besten Natriumphosphat eignet. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mit Fehling-scher Lösung findet man in Gegenwart von Bleiacetat zu wenig Kupferoxydul. Andererseits geht aber eine Bleiverbinduug in den Kupferoxydulniederschlag über; der Verf. wird weitere Versuche darüber anstellen, ob diese beiden Fehler sich aufzuheben vermögen. — Verf. ist der Meinung, dass es bei Untersuchungen süsser und nicht süsser Weine überflüssig ist, das überschüssig zugesetzte Blei vor der Titration zu entfernen, wenn wie folgt gearbeitet wird. 100 cc Wein sollen in der Kälte vorsichtig mit Alkalilauge neutralisirt, auf dasselbe Volum abgedampft, mit 10 cc Bleiessig (D. A. III) entfärbt, zum ursprünglichen Volum aufgefüllt. nach etwa 10 Minuten ohne nachzuwaschen filtrirt und titrirt werden. Ist weniger als 1 % Zucker zugegen, so setzt man vor dem Auffüllen 10 cc kaltgesättigte Glaubersalzlösung hinzu, um dadurch das Blei zu beseitigen und die Titration zu erleichtern, bringt auf das ursprüngliche Volumen, filtrirt nach einer Stunde und titrirt.

Zur *Entfernung des Bleies aus mit Bleiessig geklärten Zuckerlösungen vor der Bestimmung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung* empfiehlt Zamaron[4]) Ammoniumoxalat, welches alles Blei als Bleioxalat ausfällt. Durch besondere Versuche stellte der Verf. fest, dass das Ammoniak ohne Einfluss ist.

Hinsichtlich des *Gehaltes der inländischen Weine an Mineralbestandtheilen* haben nach einer Bekanntgabe des Kaiserlichen Gesundheitsamtes die Analysen des Jahrganges 1892 ergeben,

1) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 423. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 19. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 594.
4) Bull. soc. chim. 1895, 346.

dass in einigen Weinbaugebieten der festgesetzte Mindestgehalt an Mineralbestandtheilen (0,14 g in 100 cc) im genannten Jahre nicht nur ausnahmsweise, sondern öfter und in manchen Gegenden in der Regel nicht unerheblich unterschritten wird. Es ist also bei der *Untersuchung der Medicinalweine* hierauf Rücksicht zu nehmen [1]).

J. König [2]) ist der Ansicht, dass bei der *Süssweinanalyse auf das Verhältniss von Dextrose zu Lävulose Bedacht zu nehmen ist,* und empfiehlt zu dem Zweck die Bestimmung des Gesammtzuckers in dem mit Bleiessig von Gerb- und Farbstoff befreiten Wein mittels Fehling'scher Lösung und Berechnung des Verhältnisses der beiden Zucker nach Neubauer. Verf. nimmt die specifische Drehung der Dextrose zu + 53,1, die der Lävulose zu — 100 an, während Barth dafür + 52,5 bezw. — 95,5 angiebt. Im ersteren Falle hat man vom Gesammtzucker, wenn das Drehungsvermögen minus ist, nur die Drehungsgrade abzuziehen, die Differenz durch 1,531 zu dividiren, um den Gehalt an Dextrose zu finden; durch Abzug derselben vom Gesammtzucker erfährt man die Lävulose. Nach Barth's Vorschlag multiplicirt man den Gesammtzucker mit 0,955 und verfährt im Uebrigen in derselben Weise, nur dass man mit 1,48 dividirt. — Bei starkem Ueberwiegen der Lävulose im Süsswein darf man schliessen, dass letzterer durch directe Vergährung eines concentrirten Mostes und Unterbrechung der Gährung durch Alkoholzusatz gewonnen wurde. Herrscht dagegen die Dextrose vor, so ist eine nachträgliche Versüssung anzunehmen. Bei annähernd gleichem Gehalt an beiden lässt sich ein bestimmter Schluss nicht ziehen, ebenso wenig wie die Bestimmung des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose darüber Aufschluss geben kann, ob ein Süsswein unter Zusatz von reinem Stärkezucker oder Rohrzucker zu einem Traubenmost hergestellt wurde.

*Beiträge zur Untersuchung der Medicinal-Ungarweine* lieferten auch Seyda und Woy [3]) in einer Arbeit, in welcher sie die quantitative Bestimmung von Zucker, sowie die Polarisation der Weine behandeln. Aus den Ergebnissen sind die folgenden Schlüsse gezogen:

1. Die nach der in der Abhandlung mitgetheilten Formel berechneten Mengen Dextrose und Lävulose, welche unter Verwendung der Polarisation des Weines und eines Zuckergehaltes, aus dem reducirten Kupfer als Invertzucker berechnet, erhalten sind, kommen den wirklich vorhandenen Mengen Dextrose und Lävulose sehr nahe.

2. Rechnet man das reducirte Kupfer auf Dextrose um, so wird der Zuckergehalt um 0,94—1,66 zu gering gefunden. Der Fehler hängt erstens ab von der Gesammtmenge des im Wein vorhandenen Zuckers, zweitens von dem jeweiligen Ueberschuss der Lävulose über die Dextrose.

3. Bei Umrechnung des reducirten Kupfers auf Invertzucker geht der Fehler nur bis 6,41 g, hängt sonst von denselben Umständen, wie vorher ab.

1) Pharm. Centralh. 1895, 256. 2) Chem. Ztg. 1895, 999.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 286.

Aus dem zu 2 Gesagten ergiebt sich ohne Weiteres, dass die Berechnung des Extractrestes, wie sie jetzt stattfindet, gleichfalls zu unrichtigen Ergebnissen führt. So kann unter Umständen ein Wein mit einem wirklichen Extractrest von 2,34 g schon einen rechnungsmässigen Extractrest von 4 g zeigen. Dagegen lässt sich durch Combination des Polarisationsergebnisses und der Zuckerbestimmung der thatsächliche Extractrest bis auf etwa 0,1 g Genauigkeit berechnen. Verfasser bezeichnen schliesslich als gerechtfertigt, dass Normen für Extractrest und Phosphorsäure in den Nachtrag zum deutschen Arzneibuch nicht aufgenommen sind.

Zur *Analyse der Ungar-Süssweine* lieferte Fr. Elsner[1]) einen Beitrag. Man bestimmt das specifische Gewicht, den Gehalt an Alkohol (Gesammtextractgehalt), an freien Säuren (bisweilen die festen und flüchtigen getrennt), an Glycerin, an Zucker, an Asche und an Phosphorsäure. Der Zucker wird als Traubenzucker gewichtsanalytisch bestimmt. Verf. hat zu diesem Zwecke die Allihn'sche Methode in der Weise modificirt, dass er das bei dem Verfahren ausgeschiedene Kupferoxydul auf einem kleinen aschenfreien Filter sammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether auswäscht, ca. 10 Minuten bei 100° trocknet, verascht, glüht, zerreibt, mit Salpetersäure befeuchtet und bis zum Uebergange des Nitrats in schwarzes Oxyd glüht. Letzteres wird gewogen, auf Kupfer umgerechnet und dieses auf Traubenzucker berechnet. Eine approximative, aber für die Praxis oft genügende Methode ist die Gährprobe. Die Phosphorsäure wird in der Asche nach dem Molybdänverfahren oder nach der Ammoncitratmethode ermittelt, sehr gut aber nach der Erfahrung Elsner's in der Weise, dass man die Asche in schwach salpetersäurehaltigem Wasser löst, einige Secunden kocht, mit Natronlauge übersättigt, mit verdünnter Essigsäure übersäuert und mit einer auf Kaliumphosphat eingestellten Uranlösung titrirt, die im cc 0,005 g $P_2O_5$ anzeigt. — Was die Beurtheilung des Weines betrifft, so verlangt Verfasser, dass der bisher verlangte Extractrest von 4, bezw. 4,5 aufgegeben werde, weil sich derselbe von den Producenten nicht erzwingen lässt; weil sein Vorhandensein noch kein Beweis der Reinheit der Weine ist; weil bei Zuckerbestimmungen Versuchsfehler zu Ungunsten des Weines ausfallen können, und weil überhaupt kaum 4% der im Handel befindlichen Sorten dieser Anforderung genügt. Dagegen billigt Verf. die Ansprüche, welche an den Gehalt von Asche, Alkohol und Phosphorsäure gemacht werden. (E. List bemerkt hierzu: es ist vollkommen richtig, dass die zur Zeit im Handel befindlichen sog. Tokayer den gewünschten Grad von Concentration nicht erreichen. Die Frage, wie sich der Nahrungsmittelchemiker gegenüber dieser Thatsache zu verhalten hat, kann aber auch anders gelöst werden, als durch das Aufgeben der seitherigen Ansprüche

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 151. Pharm. Centralh. 1895, 324.

und durch Billigung des starken Zuckerzusatzes, nämlich dadurch, dass die griechischen Weine an Stelle des Tokayer gesetzt werden. Reine griechische Süssweine besitzen den geforderten Extractrest und genügen somit nicht allein hinsichtlich des Alkohol- und Phosphorsäuregehaltes den berechtigten Ansprüchen vollauf.)

In ähnlichem Sinne wie List sprach sich G. Vulpius[1]) aus; desgleichen ein Erlass der bayerischen Regierung[2]).

Der Polizei-Präsident von Berlin hat unter dem 23. Juli 1895 eine Bekanntmachung erlassen, wonach unter dem Namen „*Medicinal-, Kinder- oder Krankenweine*" nur Weine feilgehalten und verkauft werden dürfen, welche aus reinem Traubensaft gewonnen worden sind und den Bestimmungen des Nachtrags zum Arzneibuch für das Deutsche Reich entsprechen[3]).

Nach der vom Kaiserl. Gesundheitsamte (nach Vernehmen mit der Commission zur Bearbeitung des Arzneibuches) ausgesprochenen Auffassung macht es für die *mit Xereswein zu bereitenden pharmaceutischen Präparate* keinen Unterschied, ob dieselben mit Wein, welcher aus Xeres in Spanien stammt, oder mit einem anderen Südwein, welcher den Charakter des Xeresweines hat, hergestellt werden. Solche Weine können in einer den neuen Vorschriften entsprechenden Beschaffenheit nicht nur aus Spanien, sondern auch aus anderen Ländern, namentlich aus Italien (Marsala) und aus Griechenland bezogen werden. Für Präparate, für welche Xereswein vorgeschrieben ist, darf also in Zukunft auch italienischer und griechischer Wein Verwendung finden[4]).

P. Degener[5]) wollte in der *Qualität der Asche* ein neues Kriterium für die Beurtheilung genuiner Weine gefunden haben; derselbe wurde auch von Geissler[6]) dahin berichtigt, dass u. a. in zahlreichen Publicationen über Weinanalysen das Verhältniss der kohlensauren Asche zur rein mineralischen berücksichtigt sei. Ueberdies sei die Behauptung Degener's, dass man durch die Aufstellung von Normalzahlen den Fälschern nur einen Dienst erweise, schon vor vielen Jahren gefallen und mittlerweile durch die Thatsachen längst widerlegt worden.

Die *Untersuchung zweier echter, etwa 20 Jahre alter Hegyalja-Tokayerweine* hat R. Kayser[7]) ausgeführt.

L. Roesler[8]) ist auf Grund der von ihm in den letzten Jahren gesammelten Erfahrungen zu dem Schluss gekommen, dass die im Jahre 1890 aufgestellten *Forderungen* an die *Qualität der österreichisch-ungarischen Süssweine* keineswegs übertrieben oder ungerechtfertigt waren, insoweit dieselben als sog. „Medicinal- oder Sanitätsweine" beurtheilt werden sollten. Verf. zieht aus seinen umfangreichen Untersuchungen folgende Schlüsse:

1. Der Alkoholgehalt beträgt zwischen 10—15 Vol.-Proc., das Maximum selten mehr als 16,5 Vol.-Proc.

---

1) Südd. Apoth. Ztg. 1895, No. 32; Pharm. Centralh. 1895, 255.
2) Pharm. Ztg. 1895, 776. 3) Pharm. Centralh. 1895, 486.
4) ebenda 255. 5) Apoth. Ztg. 1895, 97. 6) Pharm. Centralh. 1895, 103. 7) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 105.
8) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, Heft 3.

2. Der Phosphorsäuregehalt geht nicht unter 0,055 %, nicht selten über 0,1 %. Die Forderung von einem Gehalte von mehr als 0,055 % an Phosphorsäure ist daher gerechtfertigt.

3. Der Aschengehalt beträgt zwischen 0.2—0,3 % und geht nicht über 0,374 % hinaus. Hiervon unabhängig ist der Phosphorsäuregehalt.

4. Der Gehalt an zuckerfreiem Extract beträgt 2,5—4,5 %.

5. Der Glyceringehalt ist hoch; 83 % der untersuchten Weine hatten 1,5 % und mehr Glycerin.

6. Die Invertzuckermenge betrug 10—25 % bei 80 % der Weine. Unter 10 % Zucker hatten 0,5 % und über 25 % Zucker 10,5 % der untersuchten Weine.

7. Der Glyceringehalt betrug bei den Süssweinen meist 0,5—1 %, von den Tokayerweinen dagegen enthielten die meisten über 1,5 % Glycerin.

8. Das Verhältniss des Glycerins zum Alkohol betreffend, so hatten die meisten Süssweine ein Glycerinverhältniss unter 7, während die meisten Tokayerweine eine Verhältnisszahl von 14—20 hatten. Roesler hält das für einen Beweis der Häufigkeit der Spritung der gewöhnlichen Süssweine, man müsse daher streng zwei Categorien von Süssweinen unterscheiden, solche, welche nach Art der Tokayerweine durch Vergähren der Trockenbeeren mit Wein und solche, welche mit Zuhülfenahme von Sprit und Zucker erzeugt werden. Bei den Tokayerweinen nimmt Roesler einen Glycerinzusatz nicht als wahrscheinlich an.

9. Der Säuregehalt der meisten Tokayerweine betrug 0,5—0,7 %, häufig auch mehr; die Süssweine besitzen meist 0,5—0,7 g, sehr selten mehr als 0,7 % Säure.

10. Der Zuckergehalt, ausgedrückt als Invertzucker, der meisten Süssweine bewegte sich zwischen 10—25 %.

K. Lettenbaur[1]) räth zur *Verwendung des Achaiers als Medicinalwein*, da Griechenland in erster Linie Gewähr bietet für Naturreinheit von Weinen, und Missernten kaum vorkommen. Ein Versetzen der Weine mit Zucker und Weingeist ist nicht nur unnöthig, sondern auch ganz unmöglich, weil beide Stoffe dort einen so hohen Zoll tragen, dass selbst in den schlechtesten Weinjahren eine Verwendung nicht lohnen würde. Der Wein, der gewöhnlich 5 Jahre bis zu seinem Versandt lagert, ist von schöner Gold-Sherry-Farbe, angenehmem, nicht zu süssem, vollem Geschmacke. Fresenius fand: Spec. Gew. 1,0039; Alkohol 15,91, Extract 7,21; Asche 0,290, Weinsäure 0,480, Glycerin 0,860, Zucker 4,24, Phosphorsäure 0,045 %, Polarisation — 1,60°.

Cazeneuve und Hugounenq[2]) fanden bei der *Analyse von Samoswein* folgende Werthe: Alkohol 12,5—15,2 Volumprocent, Extractgehalt 14,84—28,55 %, Säure (auf $H_2SO_4$ berechnet) 0,2 bis 0,49 %, Asche 2,36—3,2 %. Der im Allgemeinen niedrige Alkoholgehalt (das D. A.-B. verlangt 14—20 %) lässt darauf schliessen, dass der nachträgliche Zusatz von Alkohol bei den Samosweinen nur innerhalb bescheidener Grenzen geübt wird. Auch die gefundenen Zahlen für den Extractgehalt sprechen für eine rationelle Weinbereitung. Ein Vergleich mit anderen Süssweinen zeigt, dass Samos in Bezug auf seinen Gehalt an Alkohol, also bezüglich seiner Stärke, den bekannten ähnlichen Weinen

1) Apoth. Ztg. 1895, 376.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, No. 12. 585.

gleichwerthig ist. Er hat aber den grossen Vorzug, nicht so süss zu sein. Diese hohe Süsse wird nach Carles[1]) in den meisten Fällen künstlich erzeugt. Ein Vergleich verschiedener Süssweine zeigte nach Carles folgende Verhältnisse in Procenten:

| | Alkohol | Süssigkeit, nach Baumé bestimmt | Zuckergehalt |
|---|---|---|---|
| Samos . . . . . . . . . | 13,4 | 10,4 | 20,00 |
| Muskat . . . . . . . . | 14,8 | 8,8 | 16.65 |
| Alicante . . . . . . . . | 14,6 | 10,8 | 20,80 |
| Malaga . . . . . . . . | 13,6 | 13,4 | 25,00. |

*Medicinal-Maltose-Weine* wurden von Sauer[2]) aus Maltose durch Vergährung mit rein gezüchteten Weinhefenrassen hergestellt, wodurch das Getränk den Alkoholgehalt und den Geschmack des Weines, von welchem die angewendete Hefenrasse herstammt, erhält. Sie entsprechen je nach Stärke, Farbe und Geschmack den Typen des Sherry, Madeira, Malaga und Tokayer. Malzwein enthält durchschnittlich etwa 11,5—15 % Alkohol, 11—25,5 % Extractivstoffe, 0,06—0,15 % Phosphorsäure und 0,7—1,5 % Gesammtsäure und wird von C. A. Ewald als kräftigendes Getränk an Stelle von Malzextract und schweren Weinen empfohlen. — Die Maltoseweine werden unter der Bezeichnung Maltonwein (Malton-Tokayer, Malton-Sherry) von der Firma Deutsche Malton-Gesellschaft Helbing u. Co. in Wandsbeck bei Hamburg in den Handel gebracht. — Nach Untersuchung von Fresenius enthält der Maltosewein vom Charakter des

| | Alkohol Vol.-Proc. | reducirenden Zucker g |
|---|---|---|
| Tokayerweines . . . | 14,37 | 13,14 in 100 cc |
| Malagaweines . . . | 15,28 | 10,25 „ „ „ |
| Sherryweines . . . | 18,62 | 5,00 „ „ „ |

Die *Weinproduction Bayerns und die zukünftigen Aufgaben dieser Industrie;* von E. List[3]).

Die *deutschen Ausleseweine, ihr Werden und Wesen*; Vortrag von Kulisch[4]).

Die Ergebnisse der *Untersuchung von 1893er Mosten und Weinen Elsass-Lothringens* theilt M. Barth[5]) mit.

*Naturmoselweine* 1892er und 1893er Wachsthums untersuchte in grösserer Anzahl F. Mallmann[6]). Die 1892er Moselweine zeichen sich durch einen abnorm geringen Gehalt an Mineralbestandtheilen aus. Von den untersuchten 32 Proben hatten 20 einen Mineralstoffgehalt, der unter 0,14 g in 100 cc lag. Es entsprachen demnach 62,5 % der untersuchten Naturweine nicht den Bestimmungen des Gesetzes vom 20. April 1892. Dem sehr geringen Mineralstoffgehalt stand ein sehr hoher Extractgehalt gegenüber, so dass in keinem Falle das früher für diese beiden als normal geltende Verhältniss von 10 : 100 vorhanden war. Im günstigsten Falle war das Verhältniss 7,64 : 100. Der Glyceringehalt war ebenfalls gering, nur eine Probe erreichte das für

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, No. 12. 585. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1895, 919; Zeitschr. f. Krankenpfl. 1895, 216; Pharm. Ztg. 1895, 389; Pharm. Centralh. 1895, 631. 3) Bayr. Ind. u. Gew.-Bl. 1894, No. 4 u. f. 4) Weinl. 1895, XXVII, 568; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 411. 5) Weinb. 1895, 331. 6) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 341.

gewöhnlich angenommene Mittel. — Die 1893er Weine waren nicht in demselben Grade aschenarm, aber auch hier blieben 8 von 48 Proben unter der gesetzlichen Grenze von 0,14 %. Das Verhältniss der Mineralstoffe zum Extract blieb auch in diesem Jahrgange unter der Norm von 10 : 100. Da der Jahrgang 1893 zu den besten der Mosel gehört, so darf die Aschenarmuth wohl als eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Moselweine betrachtet werden. — Die Grenzzahl für Mineralstoffe im Wein wäre herabzusetzen.

In einer längeren Abhandlung über die *Bereitung des Weines* und die *Veränderungen seiner Zusammensetzung bei verschiedenen Manipulationen* hat N. M. Lobjagin[1]) die Ergebnisse zahlreicher, theils eigener, theils fremder *Analysen russischer Weine* angeführt.

Dem australischen *Ophirwein*, der auf stark eisenhaltigem Territorium wächst, wird ein gewisser Eisengehalt zugeschrieben, dessen Vorhandensein auch die Analyse constatirte; doch ist er nicht bedeutend (etwas über 0,01 im Liter). Der Wein enthält 13,85 Gewichtsprocente Alkohol, 3,28 Extractivstoff, 0,28 Zucker und 0,48 % Säure (als Weinsäure berechnet)[2]).

Unter der Bezeichnung *Ilias* wird von der Hamburger Firma Schabbel u. Schlüter der von ihr hergestellte *Rosinenwein* in den Handel gebracht. Der Wein soll den Charakter des Moselweins haben[3]).

*Analyse de vins authentiques du canton du Tessin, de l'année 1893;* von E. Vinassa[4]).

Antonio dal Piaz[5]) empfiehlt den Apothekern in solchen Gegenden, wo Traubenkurorte sind, die Herstellung von *conservirtem Traubenmost*, der als Erfrischungsmittel (3 – 5 Theelöffel voll auf 1 Glas Wasser) sowie als Ersatz der Traubenkur gute Verwendung finden soll. Zur Herstellung wird der frische Traubenmost, wie er von der Presse läuft, nach einem (nicht angegebenen) patentirten Verfahren filtrirt, sterilisirt, auf Flaschen gezogen und gut verkorkt.

*Analyse eines durch Gefrieren concentrirten Apfelmostes;* von Th. Omeis[6]).

## Spirituosen.

*Aenderungen und Richtigstellungen an den Entwürfen für den Codex alimentarius Austriacus betr. Spirituosen*[7]).

B. Smith[8]) will den Umstand, dass Alkohol beim Mischen mit Wasser eine Temperaturerhöhung bewirkt, dazu benutzen, mit Hülfe des Thermometers den *Alkoholgehalt einer Mischung* zu bestimmen. Vor der Bestimmung des specifischen Gewichtes und Umrechnung soll dieses Verfahren den Vorzug haben, dass es auch bei Flüssigkeiten mit verschiedenem Extractionsstoffgehalt, als Wein, Bier und Likören anwendbar ist, wo sich eine Schlussfolgerung aus dem specifischen Gewicht auf den Alkoholgehalt durch die Umstände verbietet. Da bei dem Mischen absoluten Alkohols mit der gleichen Menge Wasser eine Temperaturerhöhung um 9° C. stattfindet, so soll aus einer Erhöhung um 0,9° C.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 395. 2) Lancet 1895, 267. 3) Apoth. Ztg. 1895, 916. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 29. 5) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 91. 6) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 269. 7) Zeitschr. f. Nahr., Hyg., Waarenk. 1895, 362. 8) durch Pharm. Ztg. 1895, 232.

beim Mischen gleicher Quantitäten einer alkoholhaltigen Flüssigkeit und Wasser auf einen Alkoholgehalt von 10 % geschlossen werden können. Der Erfinder giebt zu, dass hierbei anbetrachtlich des Arbeitens mit kleinen Mengen ein Erfahrungscoëfficient angenommen und berücksichtigt werden muss. Derselbe soll sich jedoch damit genau abschätzen lassen, dass beim Arbeiten mit 30—40 cc die Temperaturerhöhung 1° für 10 % Alkoholgehalt betragen soll. (?)

Von allen Methoden zur *Bestimmung von Aldehyd im Weingeist* besitzt nach Versuchen, welche Paul auf Veranlassung von L. Medicus anstellte, nur die von Schiff angegebene, später wieder von Gayon vorgeschlagene Reaction mit fuchsinschwefliger Säure genügende Empfindlichkeit. Paul fand, dass nur auf dem Wege der fractionirten Destillation, nach vorhergehendem lange fortgesetzten Wegtreiben der leichter flüchtigen Antheile ein reiner brauchbarer Alkohol erhalten werden konnte. Das von Paul verwendete Reagens bestand aus 0,5 g Diamantfuchsin und 0,5 g $H_2SO_3$ (wie man solche in Form einer jodometrisch bestimmten Lösung von schwefliger Säure in Wasser leicht zur Hand hat) in 100 cc Wasser und wurde durch Mischen einer filtrirten Fuchsinlösung (1 : 1000 oder 1 : 500) mit der entsprechenden Menge einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure von ebenfalls bekanntem Gehalt und Verdünnen der Mischung auf das vorgeschriebene Volum hergestellt. Bei Verwendung von reinem Fuchsin ist das Reagens meist nach 1—2 Stunden wasserhell; unvollständig entfärbtes Reagens ist zu verwerfen; dasselbe kann nur einige Tage aufbewahrt werden. Zur Ausführung der Analyse wurde das Colorimeter von Duboscq verwendet. Die Färbungen müssen unter möglichst gleichen Bedingungen verglichen werden; die Alkoholstärke, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung des Reagens und die Reagensmenge muss in beiden Cylindern des Apparates gleich sein. Paul arbeitete mit einer Alkoholstärke von 30 Vol.-Proc., die Temperatur betrug 16°, die Dauer der Einwirkung des Reagens 25 Minuten, die Reagensmenge war je nach dem Aldehydgehalt 10, 20 bis 40 Th. auf 100 Th. Alkohol. Der Aldehydgehalt der zu prüfenden Lösung soll dem der typischen Lösung möglichst gleich sein. Die Beobachtung hellerer Färbungen ist angenehmer und sicherer als die dunklerer. Verwendet wurde eine typische Lösung von 25—30 mg Acetaldehyd im Liter Alkohol von 30 Vol.-Proc. — Das Acetat wird durch die schweflige Säure des Reagens wie durch andere Säuren sofort in Acetaldehyd und Aethylalkohol gespalten und die entstehende Färbung entspricht diesem freigemachten Aldehyd. Die Gegenwart von Acetal hindert also die Reaction nicht, das Acetal wird als Aldehyd mitbestimmt. Furfurol bringt erst in Mengen, in denen es in den jetzt im Handel vorkommenden alkoholischen Flüssigkeiten wohl selten vorhanden ist (70 Th. Furfurol geben erst eine Färbung wie 1 Th. Aldehyd), eine Färbung hervor.

Nach Villiers und Fayolle[1]) kommt die *Reaction mit aldehydschwefliger Säure* (Rothfärbung) nur den *Aldehyden* zu, nicht auch den Ketonen, wie man bisher annahm. Das Aceton des Handels, selbst das als rein verkaufte, giebt die Reaction, weil es Aldehyd enthält. Die Reaction muss in neutraler Lösung und bei möglichstem Luftabschluss vorgenommen werden, da Säuren die Rothfärbung mit Aldehyden verhindern und Luftzutritt überhaupt Röthung veranlassen kann. Um das Reagens möglichst empfindlich zu machen, ist jeder Ueberschuss von schwefliger Säure zu vermeiden.

Ueber den *zulässigen Fuselgehalt des Branntweins* äussert sich L. Liebermann[2]) als Referent des Ungarischen Landes-Sanitätsrathes in einem auf Veranlassung des Ministers des Innern erstatteten Gutachten dahin, dass bei dem zur Branntweinbereitung dienenden Alkohol ein Gehalt an Fuselölen von 1,5—2 ‰ für 100 % Alkohol bei der Untersuchung nach der Röse'schen Methode als höchst zulässig festzusetzen sei.

Die *quantitative Bestimmung minimaler Mengen von Fuselöl in Feinspriten nach dem Röse'schen Ausschüttelungsverfahren* bietet nach eingehenden Ausführungen von M. Glasenapp[3]) verschiedene Fehlerquellen dar, u. a. solche, welche durch Abweichungen von der Normaltemperatur 15 oder 15,5° (letztere ist die richtigere), verursacht werden. Verf. vermeidet die durch die Abweichung von der Normaltemperatur verursachten Fehler, indem er das Ausschütteln unter Wasser vornimmt und den Apparat bis zum Ablesen der Steighöhe ganz unter Wasser (von 15,5°) belässt. Zu dem Zwecke hat Verf. einen neuen Apparat von M. Kaehler u. Martini (Berlin) fertigen lassen, dessen Form und Anwendung genau beschrieben wird. — Sehr wichtig ist für ein genaues Resultat der Zeitpunct des Ablesens der Steighöhe. Die Scheidung der Schichten vollzieht sich zwar innerhalb 10 Minuten, aber das Volumen des Chloroforms wird (nach Versuchen des Verf.) erst nach 1 Stunde constant. Die grösste Sorgfalt ist auf die Reinigung des Schüttelapparates zu verwenden, weil davon die vollkommene Trennung der Sprit-Wassermischung von dem Chloroform, somit die Genauigkeit des Ergebnisses abhängt (s. auch Jahresber. 1894). Für die Herstellung der genau 30 volumprocentigen Alkoholwassermischung von 0,96564 spec. Gew. bei 15,5° bedient sich Verf. des mit zwei Capillarröhrchen versehenen, 20 cc fassenden Sprengel'schen oder Mendelejeff'schen Pyknometers mit in $^1/_{10}$° getheiltem Thermometer. Für jeden Schüttelapparat ist die Steighöhe besonders zu ermitteln. Einen zuverlässig reinen Normalsprit wird man am besten von einer renommirten Spritfabrik in Form von zweifach rectificirtem Sprit erhalten. Das beschriebene Verfahren der Fuselbestimmung kann bei Spriten und Branntweinen, welche fremde Zusätze in Form von Zucker,

1) Compt. rend. 1895, 75. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. s. w. 1895, 307. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 657.

aromatischen Bestandtheilen u. s. w. enthalten, nicht angewendet werden. Hier ist eine vorhergehende Destillation der Flüssigkeiten unter Zusatz von Kalilauge erforderlich und erst das Destillat zur Untersuchung zu verwenden.

Zur *quantitativen Bestimmung des Fuselöls in Alkoholen* empfiehlt M. G. Kutscherow[1]) folgendes Verfahren. Das Fuselöl wird nach Zufügung einer gesättigten Kochsalzlösung mit einer geringen Menge von Amylalkohol ausgezogen (ca. 4 % vom Volum des zu prüfenden Alkohols) und die sich hierbei ausscheidende Oelschicht in einem graduirten Röhrchen gemessen. Ist das Volum der entsprechenden Schicht, die unter denselben Bedingungen aus absolut reinem Alkohol gewonnen wird, bekannt, so ergiebt sich der Gehalt an Fuselöl aus der Differenz der auf diese Weise gefundenen zwei Volumina nach einer besonderen Tabelle. Die Methode beruht auf einer gewissen Gesetzmässigkeit in der Ausscheidung von Oelschichten beim Vermischen alkoholischer Lösungen von verschiedenem Gehalte an Amylalkohol mit einer gesättigten Kochsalzlösung; stimmt also im Grunde mit der von Röse überein, nur dass bei letzterer an Stelle des Amylalkohols Chloroform benutzt wird. Verf. hat seine Methode in zwei Formen ausgearbeitet: eine vereinfachte für den Fabrikbetrieb, die eine Genauigkeit von 0,1 % auf jedes % Fuselöl in Bezug auf absoluten Alkohol zulässt und eine andere für das Laboratorium, bei der die Genauigkeit auf 0,017 % gebracht werden kann. Der Hauptbestandtheil des Apparates ist ein trichterförmiger Behälter mit einem in 0,025 bezw. 0,01 cc getheilten Messrohr. Von dem zu untersuchenden Alkohol werden 20 bezw. 50 cc angewendet. — N. J. Tawildarow weist darauf hin, dass diese Methode bereits vor einigen Jahren von Keltschewsky vorgeschlagen worden sei, und dass dieselbe nur zur Bestimmung des Fuselöls in denaturirten Alkoholen, nicht aber in Rohalkoholen anwendbar sei.

Zur *Analyse der Branntweine* lieferte X. Rocques[2]) Beiträge. In der Praxis sind vier Fälle in Betracht zu ziehen; die zu untersuchende Flüssigkeit ist: a) ein natürlicher Alkohol, b) eine Mischung von natürlichem Alkohol mit neutralem Industrie-Alkohol, c) eine Mischung von natürlichem Alkohol mit unvollkommen rectificirtem Industrie-Alkohol, d) ein künstlicher Alkohol durch Zusatz von Essenzen zu neutralem oder schlecht rectificirtem Industrie-Alkohol erzeugt.

a) Die chemische Zusammensetzung muss normal, der Geschmack gut sein.

b) Die chemische Untersuchung giebt Aufschluss. Da der neutrale Industrie-Alkohol beinahe chemisch rein ist, verringert ein Zusatz desselben zu natürlichem Alkohol den Gehalt an Verunreinigungen jeder Art. Der Geschmack ist gut.

c) Die chemische Zusammensetzung ist modificirt, die schlecht rectificirten Alkohole enthalten den natürlichen Alkoholen analoge Verunreini-

---

1) Chem. Ztg. 1895, 2082. 2) Monit. scient. 1895, April; Zeitschr. f. Nahr., Hyg., Waarenk. 1895, 187.

gungen. Durch das Kosten wird das den unreinen Alkoholen der Industrie eigenthümliche Bouquet erkannt; besonders beim Versetzen des Alkohols mit lauem Wasser wird der Geruch nach Melasse u. s. w. von einer geübten Person leicht wahrgenommen.

d) Die Analyse und die Kostprobe dürften gute Ergebnisse haben.

Bei der Analyse können wir also finden:

1. Der Gehalt an flüchtigen Verunreinigungen ist ein hoher; die zu untersuchende Flüssigkeit ist dann entweder ein natürlicher Alkohol oder ein mit schlechtem Industrie-Alkohol verschnittener natürlicher Alkohol.

2. Der Gehalt an Verunreinigungen ist ein schwacher.

In diesem Falle ist entweder ein natürlicher Alkohol mit neutralem Industrie-Alkohol verschnitten oder es ist ein künstlicher Alkohol mit nicht rectifirtem Industrie-Alkohol bereitet.

3. Der Gehalt an Verunreinigungen ist beinahe Null. Die Flüssigkeit ist ein künstlicher Alkohol, bereitet aus neutralem Industrie-Alkohol.

Es hat daher die der Kostprobe vorhergehende chemische Analyse nur folgende Fragen zu beantworten: Ist in dem Muster ein nicht rectificirter Alkohol vorhanden? Da die Rolle der chemischen Analyse beinahe vollkommen auf diese Feststellung beschränkt ist, so muss man in den meisten Fällen auf Erzielung guter Ergebnisse hoffen. Verf. hält das Vorhandensein einer viel grösseren Zahl von Analysen natürlicher Alkohole für sehr wünschenswerth.

Eine *neue Methode zur Bestimmung von Benzaldehyd im Kirschwasser* empfehlen L. Cuniasse und S. de Raczkowski[1]).

200 cc Kirschwasser, bei 15° genau gemessen, werden bis auf einen sehr geringen Rückstand abdestillirt — da häufig derartige Spirituosen mit Zucker versetzt sind, welcher bei der Reaction störend wirken würde — und wird darauf das Destillat wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht. In demselben wird mit Hülfe eines Alkoholometers zunächst der Alkoholgehalt bestimmt. Die Flüssigkeit wird nun in einen 500 cc haltenden Kolben gebracht und mit 3—4 cc frisch bereitetem Fischer'schem Reagens (2 Th. völlig reines, am besten selbstbereitetes Phenylhydrazinchlorhydrat, 3 Th. Natriumacetat und 20 Th. Wasser) versetzt, nach dem Umschütteln mit dem doppelten Volumen dest. Wasser verdünnt, filtrirt und der auf dem Filter verbleibende Rückstand wiederholt mit etwas Alkohol enthaltendem Wasser gewaschen. Der so gut ausgewaschene Niederschlag wird nun durch öfteres Behandeln mit kleinen Mengen absoluten Alhohols gelöst, die Lösung in einem tarirten Glasschälchen aufgefangen und im Vacuum der Alkohol verdunstet. Der Rückstand besteht aus in Nadeln krystallisirten Benzylidenphenylhydrazin, das Gewicht desselben mit 0,540 multiplicirt, ergiebt die Menge des in 200 cc Kirschwasser enthaltenen Benzaldehyds.

Ueber *Herstellung und Untersuchung von Kirschbranntwein* hat K. Windisch[2]) eine eingehende Arbeit geliefert. Echte Kirschbranntweine müssen Blausäure, ferner Benzaldehyd oder Benzoësäureester enthalten; sie sind reich an freien Säuren und Estern, aber arm an Fuselöl (die umgekehrte Schlussfolgerung, dass jeder Blausäure enthaltende Kirschbranntwein echt sei, ist selbstverständlich nicht zulässig). Ist ein künstlicher Kirschbranntwein mit reinstem Spiritus (Feinsprit) dargestellt, so ist sein Gehalt an Estern und Fuselöl gleich Null oder sehr gering; hat dagegen

1) Monit. scientif. Ser. 4. T. 8. S. 917.
2) Arb. a. d. kais. Gesundh.-Amt 1895, XI. 285.

Rohbranntwein zur Herstellung gedient, so sind wenig freie Säuren und Ester, aber viel Fuselöl vorhanden. In beiden Fällen lässt sich „mitunter" eine Verfälschung des Kirschbranntweins erkennen; bei Verwendung von Feinsprit deutet der geringe oder ganz fehlende Säure- und Estergehalt darauf hin und bei Verwendung von Rohbranntwein der hohe Fuselölgehalt. Mit voller Sicherheit lässt sich aber eine derartige Verfälschung nicht feststellen, da zur Zeit noch verhältnissmässig wenig Untersuchungen von echten Kirschbranntweinen zum Vergleich vorliegen. Verschnitt von echtem Kirschbranntwein mit Feinsprit oder Zusatz von Zucker zu den gährenden Kirschmaischen ist chemisch nicht nachzuweisen. Bei Kunsterzeugnissen des „rationellen" Fälschers, der sich die Fortschritte der wissenschaftlichen Forschung zu Nutze macht, ist die chemische Untersuchung erfolglos und ebenso ergebnisslos verläuft auch meist die Geruch- und Geschmackprobe des geübten Sachkenners. Verf. weist noch darauf hin, dass man bei der Untersuchung der Kirschbranntweine des Handels noch auf eine andere Verfälschung zu achten habe, nämlich auf den Ersatz des Bittermandelöls bei der Herstellung der künstlichen Kirschbranntweine durch das ähnlich riechende Nitrobenzol oder Mirbanöl.

C. Windisch[1]) hat weiterhin ein *allgemeines Verfahren zur Untersuchung des Kirschbranntweins* angegeben. Darnach kann man bei der Untersuchung im Kleinen die freie Blausäure, den Benzaldehyd und das Benzaldehydcyanhydrin bestimmen. Die Blausäure ist in den Kirschbranntweinen nur zum Theil in freiem Zustande vorhanden, zum Theil ist sie an einen organischen Bestandtheil des Kirschbranntweins derart gebunden, dass sie die directen Blausäurereactionen nicht mehr giebt, insbesondere ist die gebundene Blausäure weder durch die Guajak-Kupferprobe noch durch die Silbernitratprobe nachweisbar. Hierdurch erklären sich auch die erheblichen Unterschiede im Blausäuregehalte der Kirschbranntweine. Zur Bestimmung der freien Blausäure benutzt Verf. das gewichtsanalytische Verfahren mit Silbernitrat; enthält ein Kirschbranntwein Chloride (von der Verdünnung desselben mit einem chlorhaltigen Wasser), so besteht der Niederschlag aus Cyansilber und Chlorsilber, deren Trennung nur bei Verwendung grösserer nicht immer verfügbarer Mengen (mehrerer Liter) Branntwein befriedigende Ergebnisse liefert. In einem solchen Falle bestimmt man die Blausäure colorimetrisch (nach Nessler und Barth) mit Guajaktinctur und Kupfersulfatlösung. Der Kirschbranntwein ist dabei so weit mit Wasser zu verdünnen, dass die blaue Guajakkupferprobe nur noch mässig stark eintritt. Als Vergleichsflüssigkeit wird eine stark verdünnte Cyankaliumlösung benutzt, deren Cyangehalt gewichtsanalytisch festgestellt ist; vor der Ausführung der Guajakkupferprobe wird der Cyankalilösung eine Spur Essigsäure zugesetzt. — Die Bestimmung

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1895, XI. 379.

der Gesammtblausäure kann a) durch gewichtsanalytische Bestimmung; b) durch Titriren mit Silbernitratlösung in alkalischer Lösung nach Liebig; c) durch Titriren mit ammoniakalischer Kupferlösung nach Mohr; d) durch Titration nach dem Volhard'schen Restverfahren nach vorhergehender Zerlegung des Benzaldehydcyanhydrins (G. Gregor); e) nach dem Verfahren von H. C. Vielhaber; f) durch Titration mit Jodlösung nach E. Utescher erfolgen. Wenn der Branntwein Chloride enthält, kann nur das Jodverfahren, das Kupfertitrirverfahren und das Liebig'sche Titrirverfahren Anwendung finden, welchen Methoden jedoch verschiedene Mängel anhaften. Verf. führt daher die Bestimmung der Gesammtblausäure im Kirschbranntweine bei Anwesenheit von Chloriden durch Destillation aus, wobei die Chloride im Rückstande verbleiben. Man leitet das Destillat direct (reichlich $^3/_4$ des Branntweins) in verdünnte Silbernitratlösung. Man kann das ausgeschiedene Cyansilber direct abfiltriren und gewichtsanalytisch bestimmen oder die Blausäuredämpfe in eine gemessene, überschüssige Menge $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung einleiten und dann eines der obigen Titrirverfahren benutzen. — Zur Bestimmung des Benzaldehyds destillirt man 1 Liter Kirschbranntwein unter Anwendung eines gut wirkenden Rectificationsaufsatzes, bis der Alkohol vollständig übergegangen ist, neutralisirt den sauer reagirenden Destillationsrückstand genau mit Sodalösung, schüttelt ihn wiederholt mit Aether aus, bringt die ätherische Lösung in ein Kölbchen und destillirt den Aether aus dem Wasserbade ab und lässt die letzten Antheile Aether bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theile verdunsten. Das auf dem Verdunstungsrückstand schwimmende gelbliche Oel bringt man durch Zusatz von möglichst wenig Alkohol in Lösung und versetzt diese nach dem Erwärmen mit einigen Cubikcentimetern des Fischer'schen Phenylhydrazinreagens; das ausgeschiedene Benzylidenphenylhydrazin wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen. a g Benzylidenphenylhydrazin entsprechen $a \times 0{,}5406$ g Benzaldehyd. In gleicher Weise kann man schon in 25—50 cc Kirschbranntwein den Benzaldehyd qualitativ nachweisen. — Die Menge des Benzaldehydcyanhydrins wird in der Weise festgestellt, dass man die gebundene Blausäure ermittelt; jedem Gramm gebundener Blausäure entsprechen 4,92 g Benzaldehydcyanhydrin. — Im Uebrigen kann die eingehende Untersuchung des Kirschbranntweins im Kleinen mit einigen Abänderungen nach dem früher (s. Jahresber. 1892) vom Verf. beschriebenen allgemeinen Verfahren erfolgen. Für die Bestimmung der Ameisensäure ist nur das Quecksilberchloridverfahren (Wägen des durch Reduction entstandenen Quecksilberchlorürs) in schwach essigsaurer Lösung anwendbar. Bei der Untersuchung auf Essigsäure und Buttersäure muss man die Ameisensäure und Blausäure durch Kochen mit der dort angegebenen Chromsäuremischung zerstören. Unter den mit Aether ausgeschüttelten „höheren Estersäuren“, die bei den übrigen Branntweinen nur

aus höheren Fettsäuren bestehen, befindet sich bei dem Kirschbranntweine auch die Benzoësäure.

E. Polenske[1]) hat *Nordhäuser Kornwürze* von der Firma Schiff & Sander in Nordhausen untersucht. Nach Angabe der Fabrikanten besteht die Würze aus einem reinen, mit Gewürzen abgezogenen und mit Zuckercouleurersatz gefärbten Getreidebranntwein, wie derselbe zur Herstellung von Kornbranntwein verwendet wird. Der Farbstoff scheint eine Mononitroverbindung mit dem Natriumsalz einer Sulfosäure zu sein. Es wurde gefunden: Spec. Gew. 0,954—0,9573, Alkohol 39 %, Fuselöl 0,16, Eugenol 0,14, Asche 0,25, Extract 0,76, Schwefelsäure 0,06, do. aus den Sulfosäuren 0,11, Chlor Spuren, Natrium 0,082, Kalium Spuren. — In dem *Zucker-Couleur-Ersatz* von Gebr. Sander Nachf. in Mannheim (Färbemittel für Nordhäuser Kornessenz) fand E. Polenske[2]) als Hauptbestandtheil einen orangegelben Farbstoff, der sich in Fuselöl sowohl, als auch in Alkohol leicht löste. Beim Analysiren der Farbe ergaben sich 42 % Kochsalz. Das Uebrige bestand aus Natriumsalzen verschiedener Sulfosäuren. Es wurden gefunden: 5,06 Feuchtigkeit, 29,68 Natriumoxyd, 0,84 Eisenoxyd, 13,40 Schwefelsäure ($SO_3$), 25,50 % Chlor.

## Wasser.

*Untersuchung und Beurtheilung des Trinkwassers; nach den Beschlüssen des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker* [3]).

Die *Reactionen des Trinkwassers* bespricht H. Salzmann[4]). Nach den bisher in der Litteratur zu findenden Mittheilungen scheint eine gewisse Unsicherheit darüber zu bestehen, welche Reaction ein gutes Trinkwasser zeigen müsse oder dürfe. Im Allgemeinen nimmt man an, dass es sich nur um sauere oder neutrale Reactionen handeln dürfe, während die Alkalinität des Wassers bisher als Anzeichen für das Vorhandensein von Ammoniak oder übermässig viel Kalk u. s. w. betrachtet wurde. Die sauere oder neutrale Reaction tritt aber immer nur vorübergehend ein, während dasselbe Wasser, sobald es längere Zeit auf das Reagens einwirkt, deutlich alkalische Reaction annimmt; und wenn man sich über den Gehalt der Wässer an Calcium- und Magnesiumverbindungen klar ist, so ist auch leicht einzusehen, dass dieselben nicht anders als alkalisch reagiren können. Die sauere Reaction, welche die meisten guten Wässer im Anfange empfindlichen Indicatoren gegenüber zeigen, ist auf die Gegenwart der Kohlensäure zurückzuführen, durch welche bekanntlich die Erdalkalien in Lösung gehalten werden. Es ist aber, wie schon oben gesagt, darauf zu achten, dass die sauere Reaction nur vorübergehend auftritt. Bleibt dieselbe längere Zeit bestehen, so ist die Vermuthung gerechtfertigt, dass ein Wasser von abnormer Beschaffenheit vorliegt.

A. Wolkow[5]) macht darauf aufmerksam, dass bei der *Bestimmung der organischen Substanz im Wasser* mittels Kaliumpermanganats grössere Zahlen erhalten werden, wenn zuerst in

---

1) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt XI. 503. 2) ebenda 507.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 426.
4) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 125. 5) Chemiker-Ztg. 1895, 2083.

alkalischer und dann in saurer Lösung oxydirt wird, als wenn man das Kaliumpermanganat nur in saurer Lösung einwirken lässt. Um daher genauere und übereinstimmendere Resultate zu erhalten, muss bei der Analyse von Wasser zuerst in alkalischer und dann in saurer Lösung oxydirt werden.

Ueber das *Verschwinden der mineralischen Stickstoffverbindungen aus dem Wasser* hat Th. Salzmann [1]) Untersuchungen angestellt. In Wässern, welche ihrer Herkunft nach, ihrer physikalischen und gewisser chemischen Eigenschaften wegen als unbrauchbar zu beanstanden sind, fehlen merkwürdiger Weise oftmals die hauptsächlichsten Kriterien für eine Verunreinigung mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen: Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure. Diese gewiss auffallende Erscheinung erklärt sich durch die Einwirkung gewisser Mikroorganismen auf jene Verbindungen. So zeigte ein Wasser, welches bei seiner ersten Untersuchung hohen Gehalt an Ammoniak, salpetriger Säure und Salpetersäure erkennen liess, schon nach kurzer Zeit nur noch salpetrige Säure, und nach Verlauf einiger Tage war auch diese verschwunden. Dasselbe Wasser, vorher durch Kochen sterilisirt, behielt den Gehalt an stickstoffhaltigen Verbindungen unverändert. Die hier in Frage kommenden Mikroorganismen wurden vom Verfasser isolirt. Die Sache selbst bedeutet jedenfalls eine Mahnung für jeden Untersuchungschemiker, jede Wasseranalyse sofort auszuführen, damit durch die im Vorstehenden geschilderten möglichen Veränderungen das Resultat der Untersuchung nicht beeinträchtigt wird.

Die *Reduction der Nitrate in Wasser auf chemischem Wege* hat H. Salzmann [2]) näher untersucht. Bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen entsteht neben anderen Producten bekanntlich Ammoniak. Finden derartige Fäulnissvorgänge im Erdboden statt, so wird das Ammoniak zunächst durch die Absorptionskraft des Bodens festgehalten; dadurch wird sein Eintritt in das Grundwasser verhindert oder, wenn dies nicht der Fall ist, findet wenigstens bald wieder eine Entfernung desselben aus dem Wasser statt. Später tritt meist der unter Nitrification bekannte Oxydationsvorgang in Salpetersäure ein. Ein Gehalt des Trinkwassers an Ammoniak deutet demnach immer auf frische Verunreinigung durch organische stickstoffhaltige Substanzen, und man ist gewöhnt, ammoniakalische Wässer aus diesem Grunde als unbrauchbar für Genusszwecke zu verwerfen. Nach den Erfahrungen des Verfassers darf dies jedoch ohne Weiteres nicht mehr geschehen. Erstens ist es nicht anzuzweifeln, dass in tiefliegenden Bodenschichten gasförmiges Ammoniak zu finden ist. Dasselbe wird vom Wasser tief gebohrter Brunnen absorbirt und kann nicht als schädlicher Bestandtheil desselben betrachtet werden. Das Ammoniak kann jedoch auch durch Reduction von Salpetersäure bezw. salpetersauren Salzen entstanden sein und

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 125. 2) ebenda.

zwar in Folge der besonders in den oberen Schichten des Erdreichs vorkommenden reducirend wirkenden Mikroorganismen. Es kann die Reduction der im Wasser vorhanden gewesenen Nitrate in Nitrite bezw. in Ammoniak jedoch auch durch chemische Agentien bewirkt werden, z. B. durch das in vielen Wässern vorhandene Eisen. Directe Versuche haben gezeigt, dass Lösungen von Kaliumnitrat und andere Nitrate, längere Zeit mit Eisenpulver in Berührung gebracht, deutlich die Anwesenheit von salpetriger Säure und Ammoniak erkennen liessen. Geraspeltes Zink verhält sich ähnlich. Wenn sich diese beiden Metalle auch in reinem Zustande dem natürlichen Wasser kaum jemals darbieten, so ist doch bei der Beurtheilung von Trinkwasser, welches meist durch eiserne Röhren fliesst oder in eisernen oder verzinkten Gefässen transportirt wird, auf die reducirende Wirkung dieser Metalle Rücksicht zu nehmen.

H. Salzmann[1]) bespricht die verschiedenen zum *Nachweis von salpetriger Säure im Trinkwasser* gemachten Vorschläge. Um salpetrige Säure qualitativ und quantitativ nachzuweisen, kann — auch bei Gegenwart von Eisen — ohne Bedenken Jodzinkstärkekleister und Schwefelsäure angewendet werden. Es sollen bei Heranziehung dieser Methode aber nur klare, nicht über 15° C. warme Wässer geprüft und eine Einwirkung des directen Sonnenlichts vermieden werden. Vorausgesetzt, dass nicht Wässer mit einem gewöhnlich nicht vorkommenden Gehalte an $H_2O_2$, $O_3$, Cl, $SO_2$ vorliegen, ist, wenn innerhalb einer halben Stunde eine Bläuung eintritt, diese auf salpetrige Säure zurückzuführen. Wenn innerhalb einer halben Stunde keine Bläuung eintritt, so können die Wässer als frei von salpetriger Säure angesehen werden. In solchen Fällen, wo vor Allem haltbare Reagentien, sowie ein möglichst geringer Aufwand an Geräthen gefordert werden, ist das Trommsdorff'sche Verfahren allen anderen vorzuziehen. Dies gilt besonders für die Trinkwasseruntersuchungen im Kriegsfall.

M. G. Denigès[2]) empfiehlt neue *Reagentien für Nitrite,* u. a. eine aus 1 g Resorcin, 100 g Wasser und 10 Tropfen Schwefelsäure bestehende Resorcinlösung. Schüttelt man 4 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit mit 2 cc Schwefelsäure und 5 Tropfen der Resorcinlösung, so tritt schon bei Gegenwart von 0,01 mg salpetriger Säure eine karminrothe oder blauviolette Färbung auf.

Die *Bedeutung der Nitrite im Trinkwasser* beleuchtete Aslanoglou[3]). Finden sich die Nitrite im Wasser tiefgebohrter Brunnen oder natürlicher Quellen, so sind sie bedeutungslos, da sie durch Reduction der Salpetersäure durch eisenoxydhaltige Mineralien oder auch durch organische Stoffe, welche gleichzeitig mit Bildung der Wasser führenden Schicht abgelagert wurden, entstanden sind. — Nitrite in seichten Brunnen oder Flüssen

1) Ber. d. pharm. Ges. 1895, 47. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, 289. 3) Chem. News 1895, 236.

deuten eine erst kürzlich erfolgte Verunreinigung durch Abfallwasser an.

P. Lichti[1]) hat in *Korkstopfen Ammoniak* gefunden; das Wasser, mit welchem die Korkstopfen einige Zeit zusammengeschüttelt wurden, gab mit Nessler's Reagens mehr oder minder starke Fällung Die Thatsache ist namentlich bei Trinkwasser-Analysen sehr zu beachten, und es empfiehlt sich daher, Trinkwasserproben nur in Flaschen mit Glasstöpseln aufzubewahren.

van Ledden-Hulsebosch[2]) kommt nach Controlversuchen zu dem Schlusse, dass ein Kork wohl eine Spur von Ammoniak enthalten kann, dass die etwa in Frage kommende geringe Menge aber unwesentlich sei. Aus einer Färbung des wässrigen Auszuges mit Nessler's Reagens dürfe man nicht ohne Weiteres auf Ammoniak schliessen. L. Willen[2]) macht darauf aufmerksam, dass auch Tannin, welches stets in den Korken enthalten sei, mit Nessler's Reagens eine der Ammoniakreaction ähnliche Färbung gebe und dass die von Lichti erhaltene Reaction wahrscheinlich hierauf zurückzuführen sei.

H. Höfer[3]) fand, dass die *Härte eines Brunnenwassers* durch die Nähe einer Aschengrube oder einer Aschenhalde bei industriellen Anlagen wesentlich erhöht wird.

Einen *Beitrag zur Untersuchung der im Trinkwasser gelösten Gase* lieferte J. J. Couvée[4]). Verfasser wies schon früher nach (siehe Jahresber. 1894), dass die durch ein Trinkwasser bewirkte Reduction von ammoniakalischer Silberlösung in erster Linie auf die im Wasser vorhandenen Ferroverbindungen zurückzuführen sei. Er erörtert jetzt weiter die Frage, wie weit die im Wasser gelösten Gase bei dieser Reduction mitwirken.

Ueber *scheinbaren Eisen- und Schwefelwasserstoffgehalt bei Tiefwässern;* von J. A. Rosenblum[5]). Es konnte festgestellt werden, dass der Eisengehalt des Wassers eines artesischen Tiefbohrbrunnens aus dem Förderrohr stammte, während sich der Schwefelwasserstoffgehalt erklärte durch die Annahme der Einwirkung des Wasserstoffs, der sich beim Lösen des Eisens bildet, auf den Gyps des Wassers bei Gegenwart von Kohlensäure.

In dem *Bericht über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiet der bakteriologischen Wasseruntersuchung* bespricht R. Emmerich[6]) den Nachweis pathogener Bakterien im Wasser und Nachweis der sogenannten „Infectionsmöglichkeit" des Wassers; der Bericht enthält eine Kritik der letzthin erschienenen Arbeiten dieses Gebietes.

*Zur hygienischen Beurtheilung von Trink- und Nutzwasser* stellt Flügge[7]) unter ausführlicher Begründung folgende Thesen auf:

1. Die, bis jetzt übliche hygienische Begutachtung der Wässer lediglich

---

1) Schweiz. Woch. f. Chem. u. Pharm. 1895, No. 45. 2) ebenda No. 51.
3) Chem. Ztg. 1894, Rep. 331. 4) Nederl. Tijdschr. voor Ph. 1895, Jan.; Apoth. Ztg. 1895, 86. 5) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1895, XXXVIII. 385. 6) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 21.
7) Chem. Ztg. 1895, 1752; Apoth. Ztg. 1895, 782.

auf Grund der chemischen, bakteriologischen und mikroskopischen Untersuchung eingesandter Proben ist fast in allen Fällen verwerflich. 2. Die einmalige Prüfung eines Wassers auf seine hygienische Zulässigkeit als Trink- oder Brauchwasser muss vor allem durch Besichtigung und sachverständige Untersuchung der Entnahmestelle und der Betriebsanlage erfolgen. In manchen Fällen liefert die Prüfung allein bereits eine Entscheidung. Meistens ist eine Ergänzung durch grobsinnliche Prüfung des Wassers, sowie durch die Eisen- und Härtenbestimmung wünschenswerth; selten ist eine weitergehende chemische, bakteriologische oder mikroskopische Untersuchung zur Sicherung der Ergebnisse erforderlich. Bei Neuanlagen von centralen Grundwasserversorgungen muss man sich mit besonderer Sorgfalt von der Keimfreiheit des betreffenden Grundwassers vergewissern. 3. Zur fortlaufenden Ueberwachung von Wasserversorgungen, deren Anlage und Betrieb bekannt ist, eignet sich die bakteriologische, zuweilen auch die chemische Analyse einwandfrei entnommener Proben. Die hygienische Bedeutung auffälliger Ergebnisse der Analyse ist meist nur aus einer wiederholten Besichtigung und Untersuchung der Versorgungsanlage zu entnehmen.

Das Recht der Untersuchung und Begutachtung der Entnahmestelle und Betriebsanlage spricht Flügge dem Medicinalbeamten zu. Die Prüfung des Grundwassers auf Keimfreiheit bei Neuanlagen muss nach vorheriger Desinficirung des zum Zwecke der Probenentnahme angelegten Abessinierbrunnens erfolgen. Die Desinfection geschieht am besten durch Dampf mittels einer Locomobile.

Den Ausführungen Flügge's, dass zur Beurtheilung eines Wassers nicht das Ergebniss der chemischen oder bakteriologischen Untersuchung eingesandter Proben genügt, dass vielmehr eine Besichtigung und Untersuchung der Versorgungsstelle erforderlich sei, stimmt F. Fischer[1]) zu. Wenn aber Flügge sagt: „Zu einer solchen Untersuchung eignet sich nicht der Polizeikommissar und der Schutzmann, auch nicht der Chemiker. Derjenige, welcher die Untersuchung und Begutachtung übernehmen muss, ist der Medicinalbeamte", so muss dem doch entschieden widersprochen werden. Fischer's Darlegung zeigt, dass solche Untersuchungen vom Chemiker ausführbar sind. „Selbstverständlich ist es wünschenswerth, wenn auch ein Hygieniker, sowie ein Geologe und ein Wasserbauingenieur zugezogen werden.

Niederstadt[2]) tritt den Ausführungen Flügge's ebenfalls entgegen und ist der Ansicht, dass bei Trinkwässern neben der chemischen eine bakteriologische und mikroskopische Untersuchung nothwendig sei. Besonders wichtig sei eine öftere Untersuchung zu verschiedenen Jahreszeiten, da die Brunnen- und Flussläufe sich öfters ändern. Nicht alle Typhusepidemien seien auf das Trinkwasser zurückzuführen, das Aufgraben des Erdbodens zur Vornahme grösserer Bauten könne ebenfalls Veranlassung zu Epidemien werden, wie dies vor einigen Jahren in Altona nachgewiesen werden konnte.

Auch der Verein schweizerischer analytischer Chemiker erachtet für die Beurtheilung der Trinkwässer die

1) Apoth. Ztg. 1895, 856.
2) Chem. Ztg. 1895, 1758; Pharm. Ztg. 1895, 623.

Anstellung einer chemischen und bakteriologischen Prüfung für erforderlich [1]).

F. W. Richardson [2]) nimmt in dem Streit über die Möglichkeit, ein Wasser nach seiner chemischen Zusammensetzung und seiner Herkunft hygienisch zu beurtheilen, Stellung *gegen die chemische* und *für die bakteriologische Untersuchung.*

Zur *Untersuchung des Trinkwassers auf Fäkalbakterien* benutzt Stutzer [3]) das nachstehend beschriebene Verfahren:

Mit 1 cc des zu untersuchenden Wassers werden Agarplatten mit 0,75% Sodagehalt angelegt und 24—48 Stunden in den Brutschrank gestellt. Bleiben die Platten steril, so ist das Wasser unbedenklich brauchbar, tritt Wachsthum ein, so ist eine Verunreinigung mit Abfallstoffen äusserst wahrscheinlich und Schliessung, beziehentlich genaue Untersuchung der Brunnenanlage geboten. Mit grösseren Mengen als 1 cc Wasser zu arbeiten, empfiehlt sich nicht, weil man sonst oft in die Lage käme, wirklich gute Wässer zu verurtheilen.

Zur *bakteriologischen Wasseruntersuchung* empfiehlt Marpmann [4]) festzustellen, ob pathogene Keime oder solche Mikroorganismen, welche in Faeces, Kloaken, Sumpfwasser vorkommen, darin enthalten sind.

Man versetzt zu dem Zwecke die Wasserprobe mit sterilisirter Fleischbrühe und lässt 24 Stunden bei 30° stehen, um eine Anreicherung der in Betracht kommenden Bakterien zu erzielen. Von dieser Mischung werden Proben auf saure (0,2% Citronensäure enthaltende) und auf alkalische (2% Natriumcarbonat enthaltende) Nährböden übertragen. Eine eintretende Trübung der bei 10—18° gehaltenen alkalischen Gelatine spricht für Kloakenbakterien, eine Trübung des bei 30—37° gehaltenen alkalischen Agars spricht für Kadaverbakterien, eine Trübung der bei 20—22° gehaltenen sauren Gelatine spricht für Typhusmikroorganismen. Durch Plattenculturen auf neutraler Gelatine, durch Gährungsprobe auf zuckerhaltiger Gelatine und andere Prüfungsmittel kann die Art der Mikroorganismen dann weiter bestimmt werden. — Jedes Wasser, welches Colonien in alkalischer Gelatine (oder Agar) giebt, ist „gesundheitsschädlich".

Sur *l'examen bactériologique qualitatif de l'eau;* von N. van der Sleen [5]). Verf. beschreibt und giebt photographische Abbildungen von 77 neuen Arten, die er aus drei Wässern gezüchtet hat.

Weder die Zahl noch die Art der *gewöhnlichen Wasserbakterien* kann einen Aufschluss über die *hygienische Beschaffenheit des Wassers* geben, nur der Nachweis von Bact. coli commune bildet einen Anhaltspunct für das eventuelle Vorhandensein von Infectionserregern. Die Auffindung desselben in einem Wasser gelingt nach Peré durch Zusatz von 1% Carbolsäure zu Bouillon, in welcher die gewöhnlichen Wasserbakterien nicht gedeihen. Kleiber hat die Methode dahin abgeändert, dass er 2% Carbolsäure zur Bouillon setzt, während R. Burri [6]) einen Zusatz von 0,75% wasserfreier Soda macht und die Nährlösung mit dem Wasser bei Bruttemperatur stehen lässt. Beide Verfahren geben aber keine absolut sicheren Resultate. Es wird daher darauf ver-

1) Chem. Ztg. 1895, 1896. 2) Journ. Soc. Chim. Ind. 1894, 1157; Pharm. Centralh. 1895, 401. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 35. 4) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. 1895, XVII, 362. 5) ebenda XVIII, 465. 6) Hyg. Rundschau V, 49.

zichtet, das Bact. coli nachzuweisen, und man begnügt sich mit der Auffindung coliähnlicher Darmbakterien, welche alle bei stärkerer Alkalescenz des Nährbodens gedeihen, während das Wachsthum der gewöhnlichen Wasserbakterien unterdrückt wird. Zu diesem Behufe wird 1 cc Wasser mit alkalisch gemachtem Agar auf Platten ausgegossen — bleibt die Platte steril, so ist das Wasser frei von verdächtigen Bakterien, im anderen Falle ist es zu beanstanden.

Ueber das *Verhalten des Typhusbacillus und des Bacillus coli communis im Trinkwasser;* von Percy Frankland[1]).

Ueber den *Nachweis des Bacillus coli communis im Wasser und dessen Bedeutung;* von E. von Freudenreich[2]).

Zum *Nachweis des Bacillus coli communis im Trinkwasser* wird von Th. Smith[3]) eine Reihe Gährungskölbchen, welche 1 %ig. Dextrosebouillon enthalten, mit 0,1—1 cc des Wassers beschickt. Füllen sich in einem oder mehreren Kölbchen nach 3—4 Tagen 40—60 % der geschlossenen Röhrchen mit Gas und ist die Reaction stark sauer, die Vermehrung der Bacillen schwach und am 4. Tage schon vollendet, so kann man auf B. coli schliessen. Solche Röhrchen enthalten fast immer Reinculturen.

*Notes on Bacillus coli communis and related forms; together with some suggestions concerning the bacteriological examination of drinking water;* von Th. Smith[4]).

Zum *Nachweis der Bakterien der Typhusgruppe aus Wasserproben;* von J. Wasbutzki[5]).

On *recent epidemies of typhoid fever in the cities of Lowell and Lawrence, due to infected water supplies;* von Sedgwick[6]).

M. Nicolle[7]) hat selbst in solchen Brunnenwässern, deren Genuss mit Sicherheit für die *Entstehung von Typhusfällen* verantwortlich gemacht werden mussten, keine Typhusbacillen gefunden, wohl aber Colibakterien, welche den Typhusbacillen sehr ähnelten. Auch selbst bei einem typischen Typhusfalle konnte er im Stuhle keine Typhusbakterien, wohl aber Colibacillen finden. Verf. glaubt daher, dass zur Erzielung positiver Ergebnisse noch empfindlichere Methoden gefunden werden müssen.

Elsner[8]) hat im Jodkalium eine Substanz gefunden, welche eine *Differenzialdiagnose zwischen Typhusbacillen und den Coliarten* gestattet. Er kocht gewöhnliche Gelatine zusammen mit Kartoffelauszug (1/2 kg auf 1 Liter Wasser), giebt zu 10 cc Gelatine 2,5 bis 3 cc 1/10-Normal-Natronlauge, filtrirt, sterilisirt und giebt 1 % Jodkali zu. Während die Colibakterien auf diesem Nährboden schon nach 24 Stunden als grosse, braungefärbte Colonien auftreten, bilden die Typhusbakterien nur kleine hellglänzende, Wassertropfen ähnliche, äusserst fein granulirte Colonien. In einer Verdünnung von 1 zu achttausend Millionen konnte der Typhusbacillus noch nachgewiesen werden.

---

1) Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 1895, XIX, 393; Apoth. Ztg. 1895, 364; Vierteljahrschr. üb. d. Fortschr. Nahr. u. Genussm. u. s. w. 1895, 274. 2) Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, I. XVIII, 102. 3) ebenda 494. 4) ebenda 589. 5) ebenda 526. 6) ebenda 693. 7) Annal. de l'Inst. Pasteur 1895, No. 1; Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, XVII, 495. 8) Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 1895, 25.

Die *Typhusepidemie im Jahre 1894 in Paris* konnte von Vallin[1]) auf den Genuss des unfiltrirten Wassers aus der Vanne zurückgeführt werden.

Ueber die *Beständigkeit der Choleravibrionen im Wasser;* von E. Wernicke[2]).

Ueber das *Verhalten der Choleraspirillen im Wasser bei Anwesenheit fäulnissfähiger Stoffe und höherer Temperatur;* von C. Arens[3]).

Die *Beobachtung choleraähnlicher Bakterien in Flusswässern* führte Arnould[4]) zu folgenden Schlüssen:

Es kommt eine grosse Zahl gekrümmter Vibrionen, die dem Koch'schen Typus mehr oder weniger gleichen, unter normalen Umständen und bei Abwesenheit jeglicher Epidemie im Wasser vor. Darnach giebt es eine grosse Zahl von Varietäten und es ist nicht unmöglich, dass virulente Arten bei längerem Aufenthalt im Wasser saprophytisch werden, ohne die Fähigheit zu verlieren, gelegentlich wieder virulent zu werden.

Les *vibriones intestinaux et la pathogénie du cholera;* von J. Sanarelli[5]).

*Untersuchungen über choleraähnliche Wasserbakterien;* von Dunbar[6]).

*Studien über den Choleravibrio:* von Th. Rumpel[7]). — *Kritische Bemerkungen zu Th. Rumpel's „Studien über den Choleravibrio"* [8]).

Die *Cholera im Deutschen Reich im Herbst 1892 und Winter 1892/93. I. Theil: Die Cholera in Hamburg.* Von G. Gaffky[9]).

Die *Choleraepidemie in Dorpat im Herbst 1893;* von B. Körber[10]).

Die *während des Herbstes 1894 in den Gewässern Giessens gefundenen Vibrionen;* von Kutscher[11]).

Ueber die *Beziehungen der Wasserbakterien zu im Wasser gelöstem Sauerstoff;* von G. Chlopin[12]).

Ueber *einige Arten von Wasserbakterien, die auf der Gelatineplatte typhusähnliches Wachsthum zeigen;* von A. del Rio[13]).

Die *mikroskopische Plattenzüchtung und ihre specielle Anwendung auf die Zählung von Wasserplatten;* von Max Neisser[14]).

*Nachweis von Nitrit- und Nitratbakterien im Wasser* [15]).

Von *Crenothrix polyspora*, welcher Spaltpilz seinerzeit die Wasserleitungsrohr-Verstopfung in Berlin veranlasste und damals viel von sich sprechen machte, hat O. Rössler[16]) Culturen auf festem Nährboden erhalten. Der Pilz gedeiht nur in eisenhaltigen Wässern, für die er charakteristisch ist, und deren Eisenoxydulsalze er durch den Assimilationsprocess in Eisenoxydsalz überführt. Crenothrix polyspora soll ein unschuldiger Spaltpilz sein; Rössler giebt jedoch an, dass Wasser, in dem er massenhaft enthalten sei und das sonst in chemischer wie bakteriologischer Beziehung zu keiner Beanstandung Anlass giebt, in heissen Sommermonaten Durchfall erzeuge, aus welchem Grunde eine nähere Untersuchung über die Lebensthätigkeit dieses Spaltpilzes wünschenswerth sei.

Der *heutige Stand der Hausfilterfrage;* von Plagge[17]). Die *Kieselguhrfilter Berkefeld* stellen den erheblichsten, seit 10 Jahren

---

1) Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, XVIII, 690. 2) Hyg. Rundschau V, 736. 3) Münch. med. Wochenschr. 1895, No. 44.
4) Durch Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, XVIII, 643.
5) ebenda 643. 6) Deutsche Med. Wochenschr. XIX, 799.
7) Berl. klin. Wochenschr. 1895, No. 4. 8) ebenda No. 12.
9) Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt. Bd. X, Heft 1. 10) Zeitschr. f. Hyg. Infekt. 1895, 161—224. 11) ebenda 461. 12) Wratsch 1895, 300; Chem. Ztg. 1895, Rep. 131. 13) Arch. f. Hyg. 1895, 91.
14) Zeitschr. f. Hyg. u. Inf. 1895, 119. 15) Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, XVIII, 404. 16) Archiv der Pharmacie 1895, 189.
17) Veröffentlchg. auf d. Gebiete des Milit. Sanitätswesens. Heft 9; Apoth.-Ztg. 1895, 848.

in der Filtertechnik gemachten Fortschritt dar, da sie mit zuverlässiger Keimdichtigkeit eine 5—10 fach grössere Ergiebigkeit als die Pasteur-Chamberland-Filter verbinden. Sie sind von Plagge 3½ Jahre hindurch theils durch täglichen, bakteriologisch genau controlirten practischen Gebrauch, theils durch zahlreiche, besonderen Bedingungen angepasste Einzel-Versuche nach allen Richtungen eingehend geprüft worden und haben sich durchaus bewährt. Vor allen sonst vorhandenen Filter-Systemen (Kohlefilter, Eisenschwammfilter, Papier- und Cellulosefilter, Asbestfilter, Thon- und Porcellanfilter) dürften sie zur Zeit den Vorzug verdienen.

Versuche über die *Wirksamkeit der Berkefeld-Filter;* von J. Koettstorfer [1]).

*Beschreibung und Abbildungen der Berkefeld-Filter* [2]); *Neuerungen an denselben* [3]).

*Blitzfilter* von Karl Franke [4]) in Wien I. zur *Erzeugung keimfreien Wassers.*

An Stelle der bekannten Sandfilter zur Filtration des Trinkwassers für die centrale Wasserversorgung der Städte hat Fischer (Worms) *Sandplattenfilter* construirt, welche dasselbe leisten wie die Sandfilter, ja rascher bakterienfreies Wasser liefern, dabei weniger Raum beanspruchen, billiger sind und beim Nachlassen der Filtrirfähigkeit einfach durch Umkehrung des Stromes gereinigt werden können [5]).

*Experimentelle Studien über die Sandfiltration;* von G. Kabrhel [6]).

La *régénération par agents chimiques des filtres Chamberland;* von E. Vallin [7]).

*Gegenwärtiger Stand der Sandfiltration für städtische Wasserversorgungen;* von E. Grahn [8]).

Die *Betriebssandwäschen der Hamburger Filteranlagen;* von R. Schröder [9]).

*Wasserreinigung und Filtration für die Wasserwerksanlage der Stadt Magdeburg;* von E. Grahn [10]).

Ueber die *freiwillige Eisenausscheidung aus Grundwasser und eine Enteisenungsmethode für Kesselbrunnen* (mittels Aetzkalk); von A. Lübbert [11]).

Ueber die *Reinigung von eisenhaltigem Grundwasser;* von P. Woltering und A. Sassen [12]).

*Untersuchungen über die Verunreinigung der Grundwasserbrunnen von unten her;* von E. Pfuhl [13]).

*Dampf-Desinfection und Sterilisation von Brunnen und Bohrlöchern;* von Max Neisser [14]).

*Einrichtung zur elektrolytischen Reinigung von Wasser.* D. R.-P. 79572 für G. Oppermann (Ostorf in Mecklenburg).

*Verfahren zur Entfernung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser.* D. R.-P. 76858 für G. Oppermann (Ostorf). Bei dem bekannten Reinigungsverfahren von Wasser mittels der elektrolytisch erzeugten Zersetzungsproducte ist es als nöthig erkannt worden, letztere aus dem Wasser

---

1) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. u. s. w. 1895, 117. 2) Pharm. Ztg. 1895, 258. 3) ebenda 380. 4) ebenda 736 (Abbildgn.).
5) Hyg. Rundsch. 1895, 334. 6) Arch. f. Hyg. 1895, 323.
7) Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, XVII, 496. 8) ebenda 83.
9) Journ. Gas. Wasser. XXXVIII, 601. 10) Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, XVII, 85. 11) Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt. 1895, 397; Apoth.-Ztg 1895, 847; Pharm. Centralh. 1895, 598. 12) Chem. Centralbl. 1895, II, 1166. 13) Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt. 1895, XXI, 1—10.
14) ebenda XX, 301.

wieder zu entfernen. Es geschieht dies durch nochmalige Elektrolyse des Wassers unter Anwendung von Aluminiumelektroden, wobei der freigewordene Sauerstoff an das Aluminium gebunden und als dessen Oxyd abgeschieden wird.

*Wasserreinigungsvorrichtung.* D. R.-P. 82030 für A. L. G. Dehne in Halle a. S.

Jos. Nagel-Chemnitz. *Apparat zur Gewinnung von destillirtem und sterilisirtem Wasser.* D. R.-P. 79092. Zus.-Pat. zu No. 71399.

*Sterilisirapparat für Wasser.* D. R.-P. 78134 für Hugo Schüssler, Köpenick.

*Wasserreinigungsapparat.* D. R.-P. 78476 für Jos. Luzar (Forst i. L.).

E. Delhotel[1]) bespricht die Wirkung eines *Schnellsandfilters*, welches mit einem automatisch wirkenden Vertheiler der chemischen Agentien versehen ist.

Die *Reinigung des Trinkwassers mit Kaliumpermanganat* hat den Nachtheil, dass das gereinigte Wasser Kalisalz enthält; F. Bordas und Ch. Girard[2]) schlagen daher *übermangansauren Kalk* vor. Dabei wird der überschüssige Kalk durch die Kohlensäure, welche bei der Zersetzung der organischen Stoffe entsteht, gefällt und das gereinigte Wasser enthält dann nur Spuren von kohlensaurem Kalk und Wasserstoffsuperoxyd.

*Verfahren und Apparat zur Umwandlung von Meerwasser in Trinkwasser.* D. R.-P. 82082 für J. Pfister (Wien). Das Wasser wird durch einen Holzstamm hindurchgepresst, wobei die Salze in letzterem zurückgehalten werden sollen.

Wilm[3]) fand diese Angabe nicht bestätigt; der Salzgehalt wurde nur wenig verringert. — Wilm[4]) prüfte dann *Baumstämme auf ihre Fähigkeit Bakterien zurückzuhalten und Wasser keimfrei zu machen.* Frisch in Gebrauch genommene Stämme lieferten einige Zeit keimfreies Wasser, dann aber schienen sich die Bakterien im Holze zu vermehren. Das Verfahren ist schon an sich unpractisch wegen der geringen Leistungsfähigkeit der Baumstämme in Bezug auf die Wassermenge.

*Sterilisation der Wässer durch Ozon;* von E. van Ermenghem[5]). Die reinigende Wirkung des Ozons besteht darin, dass dieses die organischen Substanzen bis zu 50 % zerstört, gelbes, trübes Wasser klar und hell macht und den dumpfen, morigen Geschmack und Geruch eines Wassers wegnimmt. Auch Toxine und andere Stoffwechselproducte der Mikroorganismen werden zerstört, so dass ein mit Fäulnissstoffen erfülltes Wasser in ein unschädliches verwandelt werden kann. Offene Wasserläufe mit viel Bakterien sind durch Ozon sterilisirbar; widerstandsfähig sind allerdings die Sporen von B. subtilis, B. ramosus etc. Die Dauer der Einwirkung des Ozons richtet sich nach dem Grade der Verunreinigung. Verf. giebt eine Beschreibung der Apparate der Compagnie générale pour la fabrication de l'Ozon.

The *filtration of public watersupplies;* von Allen Hagen[6]). Verf. findet u. A., entgegen Reinsch, eine regelmässige Abnahme des Bakteriengehaltes in den *Sandschichten des Filters* und ferner glaubt er die *inter-*

---

1) Bull. Soc. Chim. Paris XIII, 286. 2) Comp. rend. CXX, 689.
3) Hyg. Rundsch. 1895, V, 445. 4) ebenda 448.
5) durch Chem. Centralbl. 1895, II, 999.
6) Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, XVIII, 401.

*mittirende Filtration* empfehlen zu können. van't Hoff berichtet kurz über dieses Buch von Hagen.

Die *Bodenfiltration* ist nach Vaillant[1]) die beste Methode der *Wasserreinigung und auch der Reinigung des Flusswassers.* Der Boden, den der Verf. verwenden will, soll in seinen unteren Schichten aus Sand, darüber aus Sand und Kalk bestehen und darüber soll wieder Erde gebracht werden, um einer üppigen Vegetation Boden zu gewähren. Das filtrirte Wasser soll in geschlossenen Röhren und gedeckten Behältern und von da nach der Stadt geleitet werden.

Ueber eine *neue Art von Brunnen in den granitischen Gesteinen Schwedens;* von Nordenskjöld[2]).

*Analyse des Kolmow'schen artesischen Brunnens bei Nowgorod;* von E. J. Lebedjew[3]).

*Chemische und bakteriologische Untersuchung des Hochdruckwassers der Stadt Bern;* von F. Schaffer und E. v. Freudenreich[4]).

*Periodische Untersuchungen des Strassburger Leitungswassers;* von C. Amthor und J. Zink[5]).

*Untersuchungen über die Beschaffenheit des Leitungswassers der Stadt Breslau*; von B. Fischer[6]).

Der *Einfluss des Donau-Wasserstandes auf die Zusammensetzung von Pressburger Brunnenwasser;* von A. v. Asboth[7]).

Ueber die *gesundheitliche Beurtheilung der Brunnenwässer im bremischen Staatsgebiet, mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Ammoniumverbindungen und deren Umwandlung*; von H. Kurth[8]).

Ueber *Wasserversorgung im Allgemeinen und deren specielle Entwicklung in Bayern;* von Brenner[9]).

*Wasserversorgung von Moskau*[10]).

*Wasserversorgung der Stadt Giessen*[11])

Die *Wasserversorgung von London*[12]).

Die *allgemeine städtische Wasserversorgung vom Standpunct der Nationalökonomie;* von J. Röttinger[13]).

Bericht über die *Erfahrungen, welche in den letzten 25 Jahren bei Wasserwerken mit Grundwassergewinnung sich herausgestellt haben;* von B. Salbach[14]).

Zur *Wasserversorgung von Nürnberg;* von A. Wagner[15]).

*Entwässerung und Wasserversorgung von Boston und dessen Nachbarorten*[16]).

*Wirkung des Frostes auf den Betrieb des Liverpooler Wasserwerks*[17]).

Les *eaux potables de la ville de Toulouse au point de vue bacteriologique et sanitaire;* von Guiraud[18]).

*Bakteriologische Untersuchung vom Sodbrunnen des Stadtbezirkes Bern;* von Alfr. Seiler[19]).

---

1) Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1895, XVIII. 730. 2) Compt. rend. CXX. 857; Chem. Centralbl. 1895. II. 381. 3) Journ. f. med. Chem. u. Pharm. 1894. II. 445. Chem. Ztg. 1895, Rep. 70. 4) Ber. üb. d. Thätigk. des cant. chem. Labor. Bern 1894. 5) Monatsber. 1895. Heft 1. der Soc. des Scienc. etc. in Unterelsass. 6) Jahresber. Unters. Amt Breslau 1893/94. 7) Chem. Ztg. 1895, 1832. 8) Zeitschr. f. Hyg. u. Inf. 1895, XIX. 1; Referate in Vierteljahrschr. Fortschr. Nahr. u. s. w. 266. Apoth. Ztg. 1895, 205. 9) Journ. Gasbel. u. Wasservers. XXXVIII. 618. 10) ebenda 474. 11) ebenda 119. 12) ebenda 248. 13) ebenda 259. 14) ebenda 278. 15) ebenda 391. 16) ebenda 393. 17) ebenda 394. 18) Rev. d'hyg. et de police sanit. 1894, 934; durch Centralbl. Bakt. Parasit. 1895. XVII. 88. 19) Inaug.-Dissert. Bern 1894; durch Centralbl. Bakt. Paras. 1895. XVII. 652.

*Mikrobiologische Untersuchung des Wassers der Stadt Athen;* von D. Asimis[1]).

*Análisis bacteriológico del agua de Vento;* von E. Acesta[2]).

*Untersuchungen über den Bakteriengehalt des Flussbodens in verschiedener Tiefe;* von Davids[3]).

*Verunreinigung und Reinigung der Flüsse nach Untersuchungen des Wassers der Ocker;* von R. Blasius und H. Beckurts[4]).

Die *Verunreinigung des Wassers der Pegnitz während des Laufes durch die Stadt Nürnberg;* von H. Kämmerer und H. Schlegel[5]).

*Untersuchungen des Rheinwassers;* von C. Amthor und J. Zink[6]).

Over de *oxydeerbare stoffen in water;* von F. v. d. Feen[7]).

*Eigenthümliche Selbstreinigung der Maas vor Rotterdam; von* H. J. van't Hoff[8]).

Das *Wasser der Arve;* von B. Baëff[9]).

Der *See von Aunecy;* von L. Dupare[10]).

Das *Pregelwasser oberhalb, innerhalb und unterhalb Königsberg in bakteriologischer und chemischer Beziehung, sowie hinsichtlich seiner Brauchbarkeit als Leitungswasser, nebst einigen Bemerkungen über die Selbstreinigung der Flüsse und über die Einleitung von Abwässern in Flussläufe;* von A. Dräer[11]).

Ueber *pathogene Bakterien im Münchener Canalwasser;* von R. Pasquay[12]).

Ueber die Resultate der *Reinigung von Fabriksabwässern nach der Methode von Maser und Plat* berichten Fomina-Shukowskaja und Jakowkin[13]). Die Reinigungsmethode von Maser und Plat besteht darin, dass die Fabriksabwässer in Cisternen gesammelt zuerst mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction und dann mit schwefelsaurer Thonerde versetzt werden. Der Härtegrad des gereinigten Wassers vergrössert sich hierbei bedeutend, im Mittel bis zu $8^1/_2$ deutsche Grade.

Melchior Kubli[14]) hat beobachtet, dass das *Wasser in der Nähe einer ehemaligen Zuckerfabrik* stark verunreinigt war und bis zu rund 49 Th. Chlornatrium, 0,04 Th. Ammoniak, 0,4 Th. Salpetriger Säure, 46 Th. Salpetersäure in 100000 Th. enthielt; Verfasser konnte durch Ausziehen des mit Weinsäure eingedampften, dann alkalisch gemachten Wassers mit Aether Stoffe herstellen, welche mit Alkaloïdreagentien Fällungen gaben. Verfasser spricht diese so gewonnenen Stoffe als Ptomaïne an.

(Es ist gar nicht unmöglich, dass die genannten Verunreinigungen des Wassers mit Chlornatrium und Stickstoffkörpern [$NH_3$, $N_2O_3$, $N_2O_5$ und den vermeintlichen Ptomaïnen] den Abfällen der an jenem Orte früher befindlichen Zuckerfabrik entstammen. Die Rüben enthalten bekanntlich grosse Mengen Chlornatrium, und das Betaïn dürfte wohl im Stande sein, direct die „Ptomaïn"-Reactionen zu geben, und ferner durch Zersetzung Ammoniak und dieses wieder durch Oxydation Salpetrige Säure und Salpetersäure zu liefern. Red. der Ph. Centralh.)

Ueber die *Abfallwässer Hamburgs;* von Niederstadt[15]).

---

1) Centralbl. f. Bact. Parasit. 1895, XVIII. 654. 2) ebenda XVIII. 596.
3) Arch. f. Hyg. 1895, 213; Apoth. Ztg. 1895, 762. 4) Deutsch. Vierteljahrsschr. f. öff. Ges. 1895. XXVII. 2. Heft. 5) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 171. 6) Monatsber. 1895. H. 1 der Société des Sciences, Agriculture et Arts in Unterelsass. 7) Dissert. Leiden 1895; durch Centrlbl. Bakt. Paras. I. Abth. 1895. XVIII. 448.
8) Centralbl. f. Bakt. Paras. 1895. XVIII. 265. 9) Jahrb. f. Mineral. 1895. I. 286. 10) ebenda 291; 981. 11) Zeitschr. f. Hyg. u. Inf. 1895, 323. 12) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 126. 13) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1895, 309.
14) Russ. Milit. Medic. Journ. durch Pharm. Centralh. 1895, 469.
15) Chem. Ztg. 1895, 1706.

*Gewinnung der in städtischen Canal- und ähnlichen Abwässern enthaltenen Phosphorsäure.* D. R.-P. 79 486 für W. Bruch (Wiesbaden).

*Reinigungsvorrichtung für Flüssigkeiten (Abwässer).* D. R.-P. 82 969 für R. Kron (Golzern i. S.).

*Apparat zum Reinigen der Abwässer in Fabriken.* D. R.-P. 78 872 für A. Brockhoff (Düsseldorf).

Ueber die *Pilzvegetation aus den Breslauer Canalwässern* von S. Bandmann[1]).

Ueber die *Schädlichkeit des Zinkvitriols (aus Sulfitcellulosefabriken) für Fischwasser;* von E. v. Raumer[2])

Ueber *Reinigung und Unschädlichmachung der Brauereiabwässer;* von J. Brand[3]). Im Allgemeinen hat die Erfahrung gelehrt, dass eine rasche Ueberführung der Brauereiabwässer in grosse Wasserläufe, ohne Lagerung zum Absetzen, wo solche angängig ist, die besten Erfolge hat. Klärbehälter müssen immer mit einer entsprechenden Desinfection in Verbindung gebracht werden.

Ueber die *Berücksichtigung der Interessen der öffentlichen Gesundheitspflege in dem Gesetzentwurf über das Wasserrecht in Preussen* von Büring[4]).

Zur *Desinfection einer ganzen Wasserleitung nach der Typhusepidemie* (Sprottau 1894) wurde, nachdem die Reinigung des Wasserleitungsrohrnetzes durch Wasserdämpfe beendet worden war, eine Durchspülung der ganzen Wasserleitungsanlagen mit einer kochenden Sodalösung vorgenommen[5]).

## Mineralwasser.

Ueber die *Fortschritte auf dem Gebiete der natürlichen und künstlichen Mineralwässer;* von A. Goldberg[6]). Verf. bespricht die neueren Arbeiten über natürliche Mineralwässer, Thermen und über künstliche Mineralwässer, bei ersteren weniger auf ihre Zusammensetzung als ihre Entstehung eingehend.

Ueber die sogenannten *„künstlichen" Mineralwässer;* von C. Glücksmann[7]). Die Broschüre ist gegen die Ausführungen Liebreich's gerichtet, der auf dem 16. balneologischen Congress zu Gunsten der natürlichen Mineralwasser sprach.

*Was ist künstliches Mineralwasser?* [8])

Ueber den *Einfluss der Kohlensäure auf den Keimgehalt der Mineralwässer*; von P. Siedler[9]). Der quantitative Keimgehalt der Mineralwasser kann ebensowenig zur Empfehlung derselben beitragen, als er im Stande ist, diese Producte in Miscredit zu bringen, da sowohl den natürlichen auf Flaschen gezogenen, wie den künstlichen Mineralwässern stets eine mehr oder minder grosser Keimgehalt zukommt. Es könnte in dieser Hinsicht höchstens der qualitative Keimgehalt eine Rolle spielen, bei natürlichen Mineralwässern jedoch nur dann, wenn diese mit Tageswässern verunreinigt, bei künstlichen, wenn sie mit anderem als destillirtem Wasser bereitet sind.

*Ist das Wort „Krähnchen" ein Freizeichen für Mineral-*

---

1) Durch Centralbl. Bakt. Paras. 1895. XVII. 652. 2) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1895. II. 17. 3) Zeitschr. f. ges. Brauw. N. F. XVIII. 415. 4) Nach Chem. Ztg. 1895, 1729. 5) Deutsche Med. Ztg. 1894; durch Pharm. Centralh. 1895, 262. 6) Chem. Ztg. 1895, 384.
7) Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 1895. I. 8) Apoth. Ztg. 1895, 835. 9) ebenda 789.

*wasser?* von E. Utescher[1]). Nein. Das Wort „Krähnchen" als Waarenzeichen ist geschützt.

Zur *Kenntniss der Bakterien der Thermalquellen;* von Justyn Karlinsky[2]).

Ein von W. Kalmann[3]) mitgetheilter *Vergiftungsfall durch Sodawasser* beruhte darauf, dass das Wasser Arsen enthielt, weil zur Bereitung der $CO_2$ arsenhaltige Schwefelsäure verwendet worden war. Es muss angenommen werden, dass durch Hineingelangen von Eisenstückchen (beim Zerkleinern des Dolomites) in den Entwicklungsapparat Arsenwasserstoff gebildet wurde, der bei zufälliger Ausschaltung der Kaliumpermanganat-Reinigungsflasche in das Wasser gelangt ist.

Ueber die *neue Kohlensäurequelle in Thüringen* (Gewerkschaft Bernhardshall in Salzungen); von P. Soltsien[4]).

Ueber eine *neue Kohlensäurequelle in Westfalen* (Herste bei Driburg); Analyse von J. König[5]).

*Mineralwasseranalysen von Löbau* (Stahlquelle und Salzquelle); Analysen von H. Fleck[6]).

*Analyse der Mineralquelle des Bades Schandau;* von H. Fleck[7]).

Die *Carolaquelle in Rappoltsweiler;* Analyse von W. Fresenius[8]).

*Notiz über die Wildbader Quellen;* von H. Kayser[9]).

*Analyse des Wassers des Gabitzer Sauerbrunnens;* von B. Fischer[10]).

*Analyse des Friedrichshaller Bitterwassers;* von B. Fischer[11]).

Die *Schwefeltherme in Waraddin-Töplitz (Kroatien);* von E. Ludwig[12]).

*Analyse einer neuen Eisenquelle (Oberndorf bei Traismauer);* von E. Ludwig[13]).

Eine *neue Jodquelle in Zablacz;* von E. Ludwig[14]).

*Chemische Untersuchung des Seifersdorfer Säuerlings;* von E. Ludwig[15]).

*Analyse des trockenen echten Karsbader Salzes* von E. Ludwig[16]).

Ueber die *Zusammensetzung, natürlichen Marienbader Salzes* berichtete A. L. Iljinsky[17]).

Mit Neujahr 1895 eröffnete die Firma Rooschüz u. Cie. in Bern eine Central-Versandstelle für sämmtliche *schweizerische natürliche Mineralwässer.* Ein Verzeichniss derselben findet sich in Pharm. Centralh. 1895. 145.

Das *schwefelhaltige Mineralwasser von Montbarry* (im Canton Freiburg in der Schweiz); Analyse von Ed. Schmidt[18]).

*Chemische Analyse der Klebelsbergquelle im Salzberge bei Ischl;* von H. Dietrich[19]).

Die *Schwefelquelle von Kolop;* von B. v. Lengyel[20]).

---

1) Apoth. Ztg. 1895, 232. 2) Hyg. Rundsch. V. 685; Chem. Centralbl. 1895. II. 873. 3) Chem. Ztg. 1895, 1874. 4) Zeitschr. für Kohlens.-Industr. 1895, 152; Pharm. Centralh. 1895, 346.
5) Chem. Ztg. 1895, 648. 6) Chem. Centralbl. 1895. I. 810.
7) Chem. Centralbl. 1895. I. 809. 8) Deutsche med. Wochenschr. 1895, 343. 9) Deutsch. med. Wochenschr.; Apoth. Ztg. 1895, 604.
10) Jahrber. d. chem. Unters.-Anst. d. Stadt Breslau 1893/94.
11) ebenda. 12) Wien. Klin. Wochenschr. VIII. 271; Chem. Centralbl. 1895. I. 1188. 13) Pharm. Post 1894. XXVII. 633, durch Chem Centralbl. 1895. I. 358. 14) Wien. Klin. Wochenschr. VIII. 159; Chem. Centralbl. 1895. I. 1080. 15) Wien. Klin. Wochenschr. VIII. 215. 16) Pharm. Ztg. 1895, 803. 17) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 257; Pharm. Ztg. 1895, 333. 18) Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1895, 369; Chem. Centralbl. 1895. II. 1015. 19) Jahrb geol. Reichsanst. Wien XLIII. 275; Chem Centralbl. 1895. I. 443
20) Földtoni Közlöny. XXIII. 293; Chem. Centralbl. 1895. I. 443.

Die *chemische Analyse der Salzquellen von Torda* (Römersalzquelle und Schachtquelle); von J. Nuricsan[1]).

Die *Mineralquellen Vorarlbergs mit vorzüglicher Berücksichtigung ihrer chemischen Zusammensetzung;* von J. Zehenter[2]).

Das *Gas einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien;* von Max Bamberger[3]).

*Szegediner „Petöfi" Bitterheilwasser;* Analyse und deren Besprechung[4]).

Ueber die *Fassung* (*Captage*) *des Narsan* (Kaukasische Mineralquelle); von S. J. Salesky[5]).

## Gebrauchsgegenstände.

Ueber die *unschädlichen Theerfarben;* aus einem Fachgutachten des österreichischen Obersten Sanitätsraths nach dem Referate von M. Gruber[6])

R. Kayser[7]) veröffentlichte eine Abhandlung über die *Beurtheilung von Farbstoffen hinsichtlich ihrer Gesundheitsschädlichkeit.* Gegenüber der in industriellen Kreisen herrschenden Auffassung, dass jeder Farbstoff, dessen Verwendung in dem Gesetz vom 5. Juli 1887 nicht verboten ist, zulässig sei, vertritt der Verfasser die Ansicht, dass jeder Farbstoff als ein in hygienischer Hinsicht bedenklicher zu betrachten ist, soweit nicht durch die Erfahrung und so lange nicht durch einwandfreie physiologische Versuche seine Unschädlichkeit nachgewiesen ist.

Als *Ang Khak* wird ein Farbstoff bezeichnet, der von Chinesen und Javanern zum Rothfärben von Speisen und Genussmitteln, in China namentlich von Reisbranntwein und von Kohl, benutzt und nach den Mittheilungen von A. G. Vorderman[8]) in der Weise bereitet wird, dass man nach Abkühlen mit dem Pulver von früher bereitetem Ang Khak bestreut und hierauf 6 Tage lang in einen kühlen, dunklen Keller wegstellt. In dieser Zeit färbt sich der Reis granatroth und bedeckt sich mit einem Schimmelpilz. Der Farbstoff löst sich in Weingeist leicht mit schön granatrother Farbe. Das im Handel vorkommende Product soll nach Vorderman mitunter Arsenik enthalten, der möglicher Weise von der Verwendung von Arsenikalien zum Vertilgen von Insecten in den Reisplantagen stammt. Man soll deshalb die Sauce, welche die mit Ang Khak gefärbten sogenannten rothen oder Macassarischen Fische des Handels umgiebt, vor dem Genusse beseitigen.

Ueber Nachweis von Farbstoffen siehe auch unter „Mehl, Brod, Backwaaren".

Zum Ersatz für das giftige Bleiweiss ist chemisch reines *Bleisulfat als giftfreies Bleiweiss* in den Handel gebracht worden. K. B. Lehmann[9]) weist dem gegenüber auf die Gefährlichkeit des durchaus nicht giftfreien Bleisulfats für den Menschen hin und auf die Unzulässigkeit, letzteres als giftfreies Bleiweiss in den Handel zu bringen.

---

1) Chem. Centralbl. 1895. I. 444. 2) Ferdinandeum-Zeitschr. 1895; Chem. Centralbl. 1895. II. 381. 3) Chem. Ztg. 1895, 1421.
4) Pharm. Centralh. 1895, 339. 5) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 487. 501. 6) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 367. 7) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 181. 8) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. VII. 92. 9) Hyg. Rundsch. 1895, 973; Pharm. Centralh. 1895, 712.

Unter dem Namen *Ultramarin* oder *Ultramarin-Ersatz* u. s. w. kommen nach Gehe u. Co.[1]) Farben in den Handel, die der Hauptsache nach aus Thonerde bestehen, worauf geringere Anilinfarbstoffe niedergeschlagen sind; sie enthalten entweder gar keinen oder doch nur einen minimalen Zusatz von Ultramarin. Diese Surrogate — Blau sowohl, wie Grün — werden als lichtecht angepriesen, obwohl sie gerade diese hervorragendste Eigenschaft des Ultramarins nachweislich nicht besitzen.

Das k. k. österreichische Ministerium des Innern hat unterm 26. Mai 1895 die Verwendung von *Papier, dessen Gewicht durch Schwerspath- oder Kaolinzusatz vermehrt wurde, als Umhüllungsmaterial für Esswaaren verboten*[2]).

Nach dem Deutschen Reichsgesetz betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 5. Juli 1887 ist für die „Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln" Schwerspath ausdrücklich gestattet; Gyps und Kaolin sind gar nicht genannt, sie sind demnach ebenfalls erlaubt. Es ist auch gar nicht wahrscheinlich, dass die genannten Stoffe in der Papiermasse, selbst bei der Verwendung des letzteren zur Umhüllung feuchter Esswaren schädliche Wirkung äussern, da Schwerspath und Kaolin unlöslich sind, Gyps sehr wenig löslich, aber durchaus ungiftig ist.

Zur *Erkennung der ungebleichten Sulfitcellulose in Papier* bedient sich C. F. Dehlheim[3]) einer stark verdünnten Lösung von Natrium-Goldchlorid, deren Verdünnung so stark ist, dass dieselbe nur schwach gelbliche Farbe zeigt. Betupft man damit ungebleichte Sulfitcellulose, so entsteht eine intensiv rothbraune Färbung. Gebleichte Sulfitcellulose und gebleichte Natroncellulose färben sich an der Tüpfelstelle bläulich; gebleichter Strohstoff bleibt ungefärbt; Holzstoff wird hellgelb. Ungebleichte Sulfitcellulose lässt sich bei einiger Uebung bis zu 20 % herunter in holzfreiem Papier deutlich nachweisen. Man bringt zu diesem Zwecke mit einem Glasstäbchen einen Tropfen der Lösung auf das Papier und streicht denselben zu einer dünnen Schicht aus. Nach 2—10 Minuten zeigt sich je nach dem grösseren oder geringeren Procentgehalt an ungebleichter Sulfitcellulose eine mehr oder weniger hervortretende schmutzig bräunliche Färbung.

Eine alkoholische, mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Diphenylamin ist nach Behrend[4]) eine sehr bequemes *Reagens auf Chromgelb im Papier*. Chromgelb wird nämlich beim Betupfen mit Diphenylamin intensiv dunkelgrün (wahrscheinlich durch Reduction des chromsauren Bleies zu Chromoxyd), wogegen Chinolingelb, Auramin und Anilinorange unverändert bleiben, höchstens durch die freie Säure der Reactionsflüssigkeit etwas blasser werden.

Bei *Bestimmung der Jodzahl von Leinöl und Leinölfirniss* fand A. Katz[5]), dass die Zeitdauer der Einwirkung des Jods und die

1) Handelsber. Sept. 1895. 2) Pharm. Centralh. 1895, 392.
3) durch Pharm. Centralh. 1895, 227, 4) ebenda 229.
5) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 203.

directe Belichtung der Gefässe das Ergebniss beeinflussen. Verf. kommt zu dem Schlusse, dass man die Flüssigkeiten vor der Titration 24 Stunden im Dunkeln aut einander einwirken lassen müsse und dass man unter diesen Umständen als mittlere Jodzahl für reines Leinöl 182', für reinen Leinölfirniss 173 bezeichnen könne.

Bei *Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen* bestimmt H. Amsel[1]) die Trockenfähigkeit auf Glas gestrichen, ferner die Verseifungszahl und das Verhalten der alkoholischen Seifenlösung auf Zusatz von Wasser, sowie eventuell die Mineralstoffe und das in Alkohol Lösliche. Sehr zu beachten ist für die Beurtheilung, dass alle harzöl- bezw. mineralölhaltigen Präparate beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge eine Seifenlösung bilden, die sich auf Zusatz von Wasser sofort milchig trübt.

F. Filsinger[2]) wendet sich gegen die in der vorstehenden Arbeit enthaltenen Bedenken gegen die Polarisation der deutlich gefärbten Auflösung der Firnisse in einem Chloroform-Alkoholgemisch.

Ein einfaches *refractometrisches Verfahren zur Untersuchung von Leinöl, Leinölfirniss und Oelfarben* haben R. Hefelmann und P. Mann[3]) ausgearbeitet.

*Untersuchung und Beurtheilung der Seifen* (feste oder Natronseifen und Schmier- oder Kaliseifen), nach den Beschlüssen des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker. Bei der Beurtheilung stets auszuführende Bestimmungen: Quantitativ: Wasser, Fettsäuren, Gesammtalkali, Alkalicarbonat. Qualitativ: Prüfung auf freies Alkali. Gute Natronseife soll höchstens Spuren freien Alkalis und nicht mehr als 0,5 % kohlensaures Alkali enthalten. Medicinische Seifen und Toilettenseifen dürfen kein freies Alkali enthalten. Medicinische Seifen müssen die auf der Etikette angegebenen wirksamen Bestandtheile enthalten[4]).

Zur *Bestimmung der freien Fettsäuren in Seifen* giebt Klar[5]) einen Untersuchungsgang an.

B. Fischer[6]) berichtet über *Petroleumsorten*, welche einen hohen Procentsatz von bei 270° und darüber siedenden Antheilen enthalten. In solchen Fällen werden, um weiteren Anhalt für die Beurtheilung zu gewinnen, praktische Brennversuche in Lampen ausgeführt. Die Destillation eines guten Petroleums ergiebt etwa folgende Werthe: bis 140° siedende Bestandtheile 5, zwischen 140 und 270° siedende Bestandtheile 85, über 270° siedende Bestandtheile 10 %.

Den oben erwähnten unbrauchbaren Sorten Petroleum ist schwer beizukommen, denn das Gesetz vom 24. Februar 1882 ist auf diese nicht anwendbar, da es lediglich verlangt, dass das als Brennstoff zu verbrauchende

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1835, 73. 2) ebenda 158.
3) Pharm. Centralh. 1895, 686. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895, 416. 5) Pharm. Ztg. 1895, 653. 6) Ber. d. chem. Unters. Amts d. Stadt Breslau 1893/94.

Petroleum einen nicht unter 21° liegenden Entflammungspunct haben solle; diese Forderung erfüllen aber gerade die schlechten, viel hoch (über 270°) siedende Antheile enthaltenden Sorten durchaus. Dagegen könnte wohl das Gesetz vom 14. Mai 1879 in Anwendung kommen, und zwar würde ein solches Petroleum unter den Begriff verfälscht fallen, denn die mangelhafte Beschaffenheit der in Frage stehenden Petroleumsorten ist darauf zurückzuführen, dass dem Rohpetroleum bei der Raffination die hochsiedenden (d. h. minderwerthigen) Antheile nicht in dem Maasse entzogen worden sind, als der Käufer zu erwarten berechtigt ist.

Ueber die *zunehmende Verschlechterung des Petroleums* berichtete Benno Kohlmann[1]) auf Grund der in einer Tabelle zusammengestellten Ergebnisse der von ihm in den letzten zwölf Jahren ausgeführten 1567 Petroleumprüfungen. Darnach ist der mittlere Entflammungspunct des Petroleums, der im Jahre 1883 noch 24° betrug, nach und nach im Verlaufe von elf Jahren jetzt auf 22,7° herabgesunken. In New-York beträgt der Petroleum-Test 43,29°; da nun bekannt ist, dass Amerika seine leichter entzündlichen Petroleumdestillate exportirt, so wäre es nach Kohlmann nur zu empfehlen, den deutschen Test (21°) auf den in Oesterreich gültigen Grad (37,5°) zu erhöhen, sofern dem nicht etwa ganz gewichtige finanzielle Bedenken entgegenstehen sollten.

Auch C. A. Neufeld und R. Sendtner[2]) berichten über eine Reihe von *Petroleumprüfungen*, welche sich auf die Bestimmung der Entzündungstemperatur, auf eine fractionirte Destillation und die Bestimmung des Erstarrungspunctes erstreckten. Neufeld hält dafür, dass selbst bei den billigsten Petroleumsorten ein Gehalt von mindestens 55% an Brennöl (Fraction zwischen 150 und 270°) verlangt werden müsse. Die feinen, extra raffinirten Sorten sollten einen Mindestgehalt von 70% Brennöl aufweisen. — Auf Grund der Ausführungen Neufeld's wurde sodann von der Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie (1895) folgende Resolution angenommen:

I. Die bisher durch Kaiserl. Verordnung vorgeschriebene Art der Petroleumcontrole durch Bestimmung des Entflammungspunctes ist nach dem heutigen Stande der Beschaffenheit des Leuchtpetroleums durchaus ungenügend, weil durch eine absichtliche Vermehrung des Gehaltes an höheren Fractionen der Entflammungspunct trotz grosser Mengen leichter Oele beliebig erhöht werden kann.

II. Es möge angestrebt werden, dass neben dem Entflammungspunct auch noch die Bestimmung und Fixirung der Erstarrungstemperatur gesetzlich geregelt werden soll.

III. Von einem zu Leuchtzwecken benutzbaren Petroleum ist zu verlangen, dass dasselbe neben dem verordnungsmässigen Entflammungspuncte eine Erstarrungstemperatur von nicht über — 14° Cels. besitze.

Richard Kissling[3]) stellt in Abrede, dass in letzter Zeit eine *Verschlechterung der Qualität der Leuchterdöle* stattgefunden

1) Apoth. Ztg. 1895, 204. 2) Forschungsber. u. s. w. 1895, 320
3) Chem. Ztg. 1895, 1549.

habe und bestreitet, dass die empfohlene Bestimmung des Erstarrungspunctes irgend welchen Aufschluss über den Leuchtwerth des Petroleums gebe. — Kissling[1]) beschreibt in ausführlicher Weise ein *Verfahren der Petroleumuntersuchung*, welche wie das bekannte Engler'sche Verfahren von der Fractionirung des Petroleums ausgeht, sich hierbei jedoch einer besonderen Operationsmethode, bezw. eines neuen Fractionirungsapparates bedient. Die Einzelheiten des Verfahrens wie die Beschreibung des Apparates möge im Original nachgelesen werden. In einer Tabelle ist das Ergebniss einer grösseren Anzahl von Petroleumuntersuchungen, welche nach des Verf. Verfahren mit verschiedenartigen Erdölproben vorgenommen worden sind, zusammengestellt worden.

Richard Kissling[2]) wendet sich gegen eine abfällige Besprechung[3]), welche sein Verfahren der fractionirten Destillation mittels eines vierkugeligen Dephlegmators erfahren hat. Er kommt zu dem Schlusse, dass wohl sein Verfahren, nicht aber das bekannte Engler'sche Verfahren genüge, um kleinere, aber auch nicht bedeutungslose Abweichungen in der Zusammensetzung der Leuchtöle mit Sicherheit nachzuweisen.

Den Ausführungen Kissling's gegenüber theilt H. Schweitzer[4]) mit, dass der *Erstarrungspunct des Petroleums* bezw. der dadurch geführte *Nachweis der Gegenwart von hochsiedenden festen Kohlenwasserstoffen* in Amerika seit Jahren als wichtiger Maassstab für die Beurtheilung des Leuchtwerthes von Petroleum angesehen wird. Die Ausführung der Feststellung des Erstarrungspunctes hat nicht nur darum grossen Werth, weil er einen etwaigen Gehalt an festen Paraffinen in normalen Leuchtölen, sondern weil er vor allen Dingen verfälschte Oele, die durch eine geschickte Mischung von Naphta und den letzten schwer siedenden Oelen hergestellt sind, erkennen lässt.

Nach R. Kissling's[5]) Auffassung fehlen die zur Feststellung einer Grenzzahl für den Paraffingehalt der Leuchtöle erforderlichen experimentellen Grundlagen fast gänzlich.

Versuche von Riche und Halphen[6]) zeigen, dass zwischen *Petroleumsorten amerikanischen und russischen Ursprungs ein Unterschied besteht.* Während nämlich die leichten Antheile bei beiden gleich, d. h. Abkömmlinge des Methans sind, unterscheiden sie sich in den mittleren und schwereren Antheilen dadurch, dass dieselben beim amerikanischen Petroleum ebenfalls den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe angehören, während sie beim russischen Petroleum zum grössten Theil nach der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}$, also isomer den Olefinen, zusammengesetzt sind. Die *neue Methode zur Unterscheidung* beruht darauf, dass Kohlenwasserstoffe, welche verschiedenen Reihen angehören, bei gleicher Dichte eine verschiedene Löslichkeit in einer Mischung

1) Chem. Ztg. 1895, 779. 2) ebenda 1227. 3) Chem. Rev. 1895. 4) Chem Ztg. 1895, 1921. 5) ebenda 2037. 6) Monit. scient. 1895, 30; Pharm. Centralh. 1895, 313.

aus gleichen Theilen wasserfreien, reinen Chloroforms und 93-grädigen Alkohols besitzen.

Zur *Bestimmung des Schwefels im Petroleum;* von Fr. Heusler[1]).

Den *Phosphorgehalt der Zündhölzchen* hat A. Smita[2]) bestimmt. Die gewöhnlichen Zündhölzchen enthalten in einem Köpfchen eine zwischen 0,00178—0,00167 g schwankende, meist aber zwischen 0,0005—0,001 g liegende Phosphormenge. In den kleinsten Zünderköpfchen verhält sich gegenüber den grössten der Phosphorgehalt wie 1:1,05—1:1,37. Der Phosphorsäuregehalt ist äusserst gering und beträgt für 100 Hölzchen etwa 0,0064 bis 0,008 g. Zur quantitativen Bestimmung werden 30 Zündhölzchen im Kohlensäurestrom 3 Stunden lang destillirt und das Destillat in vorgelegtem Bromwasser aufgefangen. Nach zwölfstündigem Stehen wird das Brom verdunstet und die gebildete Phosphorsäure in bekannter Weise bestimmt.

Untersuchungen von A. Riche[3]) über *Legierungen, welche wechselnde Mengen von Zinn und Aluminium enthielten,* ergaben, dass dieselben von Wasser, Säuren und Alkalien weit stärker angegriffen werden, als die reinen Metalle. Wasser wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwickelung zersetzt, letztere ist ganz besonders stark bei Verwendung einer 25 % Aluminium enthaltenden Legierung. Es muss daher nach vorliegenden Untersuchungen davor gewarnt werden, Zinn in Anwendung zu bringen, sowohl bei Herstellung von Aluminiumgefässen als auch beim Zusammenlöten von Aluminium.

Ueber *Nickel- und Aluminium-Kochgeschirr;* von H. Vogel[4]). Gegen die Verwendung der Nickelgeschirre sind schwerwiegende Bedenken erhoben worden; die Benutzung der Aluminiumgeschirre wird nur eine beschränkte bleiben können. Nach den Ausführungen des Verfassers, welche sich auf die Untersuchungen von Lehmann sowie Tschirsch über die Wirkung des Kupfers stützen, liegt kein Grund vor, von der Benutzung des Kupfers, namentlich des verzinnten als Kochgeschirr abzugehen. Auch in der kaiserlichen Küche zu Berlin wird nur Kupfergeschirr benutzt.

Zum *Verhalten und zur Anwendung des Aluminiums;* von Ed. Donath[5]).

*Antimonhaltige Emailglasuren auf Kochgeschirren* geben Antimon an Essig ab, und sind gegen dieselben schwerwiegende Bedenken zu erheben. Eine solche Glasur bestand nach P. Kassper[6]) aus Kieselsäure 39.8, Thonerde 10.04, Zinnoxyd 1,19, Antimonoxyd 14,32, Phosphorsäure 2,73, Kalk 0,36, Kali 7,72, Natron 8,92.

Nach einem Beschluss der Regierung vom 11. März 1895 ist für Belgien vorgeschrieben, dass *zinnerne Gefässe* nur aus einer Legierung von 98.5 % Zinn und 1,5 % Kupfer hergestellt werden dürfen. Ausserdem ist ein Gehalt von 1 % Blei in dieser Legierung gestattet[7]).

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 285. 2) Friedr.'s Bl. f. ger. Med. 1895. Heft 2; Apoth. Ztg. 1895, 307. 3) Journ. de Pharm. et Chim. 1895, S. 6 T. I.er. S. 5. 4) Apoth Ztg. 1895, 663. 5) Dingl. polyt. Jour. 1895, 295. Bd. S. 18; Pharm. Centralh. 1895, 171. 6) Dingl. Polyt. Journ. 7) Annales de pharm. 1895, 132.

Von französischen Firmen, namentlich der Firma Japy Frères & Co. zu Beaucourt (Haute Saône) und ihrer Filiale zu Paris (rue du Château d'Eau Nr. 11) werden *bleihaltige Löffel* in den Handel gebracht, deren Verzinnung nicht weniger als 38,85 % Blei enthält[1]).

In *Bierseideldeckeln* wurden von B. Fischer[2]) statt der als Höchstgehalt zulässigen 10 % Mengen von 16,5—86,6 % Blei gefunden. Hervorzuheben ist, dass nur Theile des Deckels untersucht wurden, welche mit dem Bier in directe Berührung kommen, während von einer Untersuchung der Beschläge und Charniere, die nur zum Befestigen der Deckel dienen, völlig abgesehen wurde.

Der Magistrat zu Nürnberg verlangt, dass dort auch die Beschläge und Charniere von Bierseideln nicht mehr als 10 % Blei enthalten. Sollte diese Anschauung allgemeine Gültigkeit erlangen, so dürfte die Mehrzahl der augenblicklich im Handel befindlichen Bierseidel etc. dem Gesetz vom 25. Juni 1887 nicht entsprechen.

*Schädliche Dosen aus Weissblech*, welche den Schulkindern zur Aufbewahrung ihres Frühstücks dienen, findet man seit einiger Zeit in Amsterdam und anderswo. Sie tragen die Aufschrift „Sandwiches" und sind im Innern mit einer weissen, leicht abbröckelnden Farbe gestrichen, welche Bleiverbindungen enthält[3]).

Ein *bleihaltiges Zinnloth*, welches bei der Herstellung von Conservenbüchsen verwendet worden war, hat Stockmeier[4]) untersucht. Der Gehalt an Blei bewegte sich zwischen 28,25 % und 53,93 %. — Die Löthung der Büchse einer von Molinari[5]) untersuchten Erbsenconserve enthielt 67 % Blei.

Den *Bleigehalt von Conservebüchsen* hat Roeser[6]) bestimmt und gefunden, dass alle Lothungen mehr Blei als Zinn enthielten, so dass man eher von zinnhaltigem Blei als von bleihaltigem Zinn sprechen konnte.

Der Ersatz der *verzinnten Weissblechbüchsen* durch Glas- oder Porzellangefässe oder durch Blechbüchsen, deren Innenwände mit einem haltbaren Lack überzogen sind, wurde vom Niederösterreichischen Landes-Sanitätsrath als wünschenswerth bezeichnet.

Die Untersuchung einer die Leinwand zerstörenden *schwarzen Stempelfarbe zum Wäschezeichnen* hat Krause[8]) ausgeführt. Die Stempelfarbe enthielt u. a. 12,9(!!) % freie Säure auf Salzsäure berechnet und bestand hauptsächlich aus Anilinschwarz. welches durch Oxydation von Anilinsalzen in saurer Lösung mit Kaliumchlorat in Gegenwart von Kupfersalzen dargestellt ist.

---

1) Pharm. Centralh. 1895, 110. 2) Ber. des chem. Unters.-Amts der Stadt Breslau 1893/94. 3) Revue internat. d. falsific. 1895, 105.
4) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1895, 84. 5) Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 77. 6) Journ. de Pharm. et Chim. 1895. II, 247; Zeitschr. f. Nahr. u. s. w. 1895, 314. 7) ebenda 17. 8) Pharm. Centralh. 1895, 709.

# VII. Toxikologische Chemie.

Zum *Schutz gegen Verwesung von Körpertheilen*, welche noch zur gerichtlichen Analyse dienen sollen, wird von Fleury[1]) Chloroform empfohlen, welches möglichst rein sein muss. Man schüttet 30—60 Tropfen in das betreffende Gefäss, bringt den betreffenden Körper hinein, fügt noch etwas Chloroform zu und verschliesst das Gefäss so gut, wie möglich.

R. Schiff und N. Tarugi[2]) haben auf den *Ersatz des Schwefelwasserstoffs durch Thioessigsäure* bei der qualitativen Analyse aufmerksam gemacht. Tarugi[3]) weist jetzt von Neuem auf den Werth dieses Reagens für den *Nachweis des Arsens und Antimons bei toxikologischen Untersuchungen* hin. Derselbe empfiehlt zur Darstellung der Thioessigsäure die von Kekulé und Linnemann angegebene Methode durch Einwirken von Phosphorpentasulfid auf Eisessig mit einigen kleinen Abänderungen: Man trägt das Gemisch von Phosphorpentasulfid und Eisessig (ca. 500) in eine 2 L. fassende Flasche ein und fügt von der Mischung dem Pentasulfid ungefähr 80, also 1/3 seines Gewichtes an Glasstückchen zu. Dadurch wird das sonst stets zu beobachtende Aufsteigen der Masse beim Erhitzen vermieden, besonders wenn man das Erhitzen vorsichtig geschehen lässt. Die Glasflasche (Kolben sind unpractisch, weil sie beim Reinigen meist zerspringen) wird auf ein Dampfbad gesetzt und durch den Kork ein Thermometer und eine Verbindungsröhre mit dem Kühler gesteckt. Da die Thioessigsäure zwischen 90 und 95° siedet, destillirt man vorsichtig so lange, bis das Thermometer 100° anzeigt. Man gewinnt auf solche Weise ca. 1/3 der angewendeten Essigsäure an Thioessigsäure. Letztere muss nochmals zwischen 90 und 95° rectificirt werden und bildet dann eine blassgelbe, nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit. Arsen enthält sie zwar selbst meist im Anfange (aus dem Phosphorpentasulfid), doch wird dieses durch die vorgeschriebene zweite Rectification voll-

1) Monit. de la Pharm. 1895, 1758. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 1204. 3) Gazett. chim. Ital. 1895, 269.

ständig entfernt, auch kann man das Reagens vor dem Gebrauche jederzeit auf Arsen prüfen, was bei der Anwendung von $H_2S$ weniger leicht ausführbar ist. — Die Anwendung der Thioessigsäure bei toxikologischen Untersuchungen ist sehr einfach. Man setzt der Flüssigkeit, wenn der Analysengang so weit vorgeschritten ist, dass man unter gewöhnlichen Umständen Schwefelwasserstoff einleiten würde, einfach 2—3 cc Thioessigsäure zu und kocht einmal auf. Das Arsen fällt sofort vollständig aus und wird nach dem Erkalten abfiltrirt. Der Sicherheit wegen kann man das Filtrat nochmals auf Arsen prüfen, doch sind 2—3 cc des Reagens in den meisten Fällen mehr als ausreichend. Die Reinheit des Reagens und die vollständige Ausfällung des Arsens entsprechen allen Anforderungen der toxikologischen Chemie.

Ueber die *Empfindlichkeit des Bettendorff'schen Reagens;* von J. H. Moberger[1]).

*Versuche zur Herstellung von reinem Zink* haben F. Mylius und O. Fromm[2]) angestellt. Da auch das reinste Zink des Handels in der Regel kleine Mengen von Eisen, Cadmium und Blei enthält, so empfehlen Verf. besonders zum Nachweis der beiden letzten Metalle fractionirte Fällung mit Schwefelammonium. 100 g Zink werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, die Lösung auf 2 Liter gebracht und nun Schwefelammonium so lange zugesetzt, bis der entstehende Niederschlag rein weiss erscheint. In dem Niederschlag kann Blei, Cadmium und Eisen in üblicher Weise bestimmt werden. In 100000 Theilen reinsten Zinks konnten auf diese Weise 5 Theile Blei, 16 Theile Cadmium, 1,4 Theile Eisen nebst Spuren von Magnesium gefunden werden.

Das von Dragendorff zur *quantitativen Bestimmung des Phosphors bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen* empfohlene Verfahren von Fresenius-Neubauer ist nach Ansicht von P. Spica[3]) nicht frei von Mängeln, derselbe hat deshalb unter Verwerthung der Beobachtungen und Vorschläge von Scherer, Fresenius, Neubauer, Dussart, Blondot u. s. w. folgendes Verfahren ausgearbeitet. Man hebt einen Theil zur Controlanalyse auf, einen zweiten prüft man qualitativ nach dem Verfahren von Mitscherlich, und im dritten Theile bestimmt man den Phosphor quantitativ. — Aus einem Kipp'schen Apparate wird Kohlensäure entwickelt, die nacheinander durch Wasser, Silbernitratlösung und wieder durch Wasser geleitet wird; darnach wird das Gas auf den Boden des Gefässes geführt, welches das Untersuchungsmaterial enthält und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Daran schliesst sich eine durch Stopfen gut mit dem Kühler verbundene Vorlage, deren Tubus mit drei durch Gummischlauch verbundenen und mit neutraler Silbernitratlösung beschickten Peligot'schen Röhren verbunden ist. Der Stopfen des mit dem Untersuchungs-

1) Nord. pharm. Tidskr. 1895, 240; Chem. Ztg. 1895, Rep. 218.
2) Ztschr. anorg. Chem. 1895, 144. 3) Bollett. Chim. Farm. 1895, 2.

material beschickten Kolbens trägt in der dritten Durchbohrung ein durch Glashahn verschliessbares Trichterrohr. Nachdem man sich von dem guten Schluss des Apparates überzeugt hat, beginnt man mit der Kohlensäureentwickelung, um die Luft zu verdrängen, und erhitzt dann den Kolben mit dem Untersuchungsmaterial vorsichtig auf dem Sandbade unter Kohlensäuredurchleitung 6 bis 8 Stunden lang. Dann stellt man Kohlensäurestrom und Wärmezufuhr ab und ersetzt die Vorlage und die Peligot-schen Röhren durch dergleichen neugefüllte. Es dürfen dann beim Erhitzen keine phosphorhaltigen Substanzen in die Silberlösung mehr übergeführt werden. Nunmehr werden sämmtliche Silberlösungen und der Inhalt der Vorlagen vereinigt, um daraus durch Oxydation etc. den Phosphor zu bestimmen, der im Untersuchungsmaterial frei oder in direct flüchtiger Verbindung vorhanden war. Man lässt den Kolben im Kohlensäurestrome erkalten, bringt alsdann schnell reinstes Zink in den Kolben und lässt durch das Trichterrohr Schwefelsäure einfliessen, dass eine mässige Wasserstoffentwickelung bei fortgesetztem sehr schwachen Kohlensäurestrom stattfindet. Die Reduction dauert mindestens 5—6 Tage, wonach man Vorlage und Röhren wechselt, um sich vom Ende der Reduction zu überzeugen. Die Silberlösung ist frei von Phosphorverbindungen, wenn sie nach der Oxydation keine Phosphorsäurereaction giebt. Zum Nachweis wird Ammoniummolybdat nach vorheriger Abscheidung des Silbers verwendet; verläuft die Reaction positiv, so wird die Probe dem Ganzen wieder zugesetzt. Die Mischung dient zur Bestimmung desjenigen Phosphors, der in seinen Verbindungen durch nascirenden Wasserstoff reducirbar ist. Zur weiteren Bestimmung wird die Silberlösung mit Salpetersäure oxydirt, das Silber ausgefällt und in der salpetersauren Lösung der Phosphor als phosphormolybdänsaures Ammonium bestimmt.

An die im Jahresber. 1894 referirte Mittheilung Dieterich's über die *Grenzen der forensischen Verwerthbarkeit des chemischen Arsennachweises bei Exhumirungen* knüpft Lewin[1]) einige wichtige allgemeine Bemerkungen: An keiner Stelle zeigt sich seiner Ansicht nach die Ohnmacht der pathologischen Anatomie so, wie bei den meisten Vergiftungen, sobald man nämlich auf Grund der sichtbaren Wirkung allein versucht, die Ursachen derselben zu erschliessen. L. hält es nicht für richtig, auf Grund einseitiger Sectionsbefunde auf eine bestimmte Vergiftung zu schliessen, da es nur wenige Gifte giebt, die an und für sich charakteristische Gewebs- oder Säfteveränderungen hervorrufen; der allergrösste Theil derselben erfordert noch einen chemischen Nachweis. „Es ist Zeit, dass die forensische Medicin, soweit bestimmte Vergiftungen in Frage kommen, unter Umständen lieber ein non liquet ausspricht, als Symptome von örtlichen oder allgemeinen Ernährungs-

1) Apoth. Ztg. 1895, 218.

störungen, die nichts Charakteristisches an sich tragen können, für charakteristisch ausgiebt".

Die *Zerstörung arsenhaltiger organischer Stoffe* nahmen Ishewski u. Nikitin[1]) durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Kupferoxyd vor. Bei dieser Behandlung, die in einigen Stunden beendigt ist, verflüchtigt sich kein Arsen. Die nach der Zerstörung der organischen Stoffe erhaltene Lösung wird zur Beseitigung vorhandener Schwefligsäure mit einem kleinen Ueberschuss Kaliumpermanganat versetzt und kann dann sofort in den Marsh'schen Apparat gebracht werden.

Der *Nachweis kleiner Mengen Quecksilber bei Gegenwart von organischen Substanzen* erfolgt nach Ishewski und Radswizki[2]) am besten nach der von ihnen abgeänderten Schneider'schen Methode. Die Abänderung besteht darin, dass die organische Substanz nicht mit Chlor, sondern durch Kochen mit Schwefelsäure zerstört wird. Auf 1 g Substanz genügen 10 cc, die Zerstörung geht leicht vor sich, wobei sich das Quecksilber nur in so geringen Mengen verflüchtigt, dass die daraus erwachsenden Fehler vernachlässigt werden können. Die erhaltene Flüssigkeit wird elektrolysirt und durch Erhitzen der Elektrode (Goldstift) wird das an ihr niedergeschlagene Quecksilber in ein Glasröhrchen getrieben und mit Jod als Quecksilberjodid sichtbar gemacht. Nachgewiesen wurden auf diese Weise noch 0,0025 mg Quecksilber. Die Zerstörung mittels chlorsaurem Kali und Salzsäure hat den grossen Nachtheil, dass die Flüssigkeit beim Elektrolysiren aus dem überschüssigen chlorsauren Kali und gebildeten Chlorkalium Chlor entwickelt, welches die Elektroden angreift und auch sonst stört.

P. Mola[3]) fand, dass die *Wirkung des Königswassers auf den thierischen Organismus* nicht dieselbe sei, wie die der beiden Componenten, wie dies bisher fast allgemein angenommen wurde. Man hat vielmehr bei dem *toxikologischen Nachweis von Königswasser* ausser Salzsäure und Salpetersäure auch freies Chlor und salpetrige Säure zu berücksichtigen. Zum Nachweis von freiem Chlor und von salpetriger Säure verfährt man folgendermaassen:

Zu 100 g zerhacktem Fleisch giebt man 500 cc Wasser und 2 cc Königswasser, das 24 Stunden vorher gemischt worden war. Nach 24stündigem Stehen wurde auf freies Chlor und salpetrige Säure mit Jodstärkepapier geprüft, das blau gefärbt wurde und also die Anwesenheit beider Substanzen als möglich erscheinen liess. Salpetrige Säure wurde ausserdem durch die Griess'sche Reaction mit Naphtylamin nachgewiesen, während die Gegenwart von freiem Chlor nicht constatirt werden konnte. Der Nachweis wurde dadurch geführt, dass ein mit chlorfreier Natronlauge getränkter Papierstreifen über die chlorverdächtige Flüssigkeit gehalten und nach Abspülen derselben mit Wasser und Ansäuern der Waschflüssigkeit mit Salpetersäure mit Silbernitrat auf Chlor geprüft wurde. Es konnte keins nachgewiesen werden, was ja auch erklärlich ist, da Chlor in Gegenwart von Wasser und oxydirbaren Substanzen sich leicht in Salzsäure umwandelt. Der Nachweis derselben

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 580. 2) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1895, 255. 3) Bollett. chim. farm. 1895, 513.

wurde dadurch zu führen gesucht, dass sie durch Destillation übergetrieben wurde. Jedoch ging auch bei Temperaturen von 140—190° (des Oelbades, aus welchem destillirt wurde) nur wenig Salzsäure über, weshalb der Destillationsrückstand mit kohlensaurem Baryum gekocht, filtrirt, eingetrocknet und geglüht wurde. Der Glührückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt und filtrirt. Im Filtrat musste sich etwa vorhandene Salzsäure als Chlorbaryum befinden, das als solches leicht erkannt werden kann. Hat man grade Theile des Magens zur Untersuchung, so wird man auch die im Magensaft bereits vorhandene Salzsäure mit als Chlorbaryum bekommen.

D. Vitali[1]) hat ebenfalls eine *Methode zum Nachweis der freien Salzsäure* ausgearbeitet, welche auf der Löslichkeit des Chinidinchlorids in Chloroform beruht. Die auf freie Salzsäure zu prüfende Flüssigkeit wird mit Chinidin im Ueberschuss gekocht und filtrirt. Das Filtrat wird mit Chloroform und etwas Alkohol geschüttelt und die Chloroformlösung verdunstet. Der in Wasser aufgenommene Rückstand wird in bekannter Weise mit Silbernitrat geprüft.

Den *toxikologischen Nachweis von Baryumsalzen* hat A. Funaro[2]) gelegentlich eines tödtlich verlaufenen Vergiftungsfalles wie folgt geführt: Die Baryumverbindungen konnten in löslicher oder in unlöslicher Form vorhanden sein; beide Formen sollten gesondert nachgewiesen werden. Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgte in zweifacher Weise, nämlich in einem Theile der Organe wurde dieselbe durch Veraschung, in einem anderen Theile durch Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure herbeigeführt. Die Methode der Veraschung ist nicht zu empfehlen, da abgesehen von den Unannehmlichkeiten derselben, Verluste zu entstehen scheinen. So wurden im Magen bei dem Oxydationsverfahren 1,300 g Baryumverbindungen, berechnet als Baryumsulfat gefunden. In einer gleichen Gewichtsmenge des Magens wurden bei der Veraschung dagegen nur 0,730 g gefunden; davon waren 0,580 g in löslicher, 0,150 g in unlöslicher Form vorhanden. Die gefundene Menge war somit recht klein; es ist jedoch zu beachten, dass der grössere Theil des Gifts mit den Magen- und Darmentleerungen ausgeschieden war. Lediglich aus wissenschaftlichem Interesse und um festzustellen, ob die Baryumverbindungen sich im ganzen Organismus verbreiten oder ob sie in einem Organe angehäuft werden, wurden auch die übrigen Leichentheile untersucht. Berechnet für die ganze Leber wurden in dieser 0,300 g Baryumverbindungen, berechnet als Sulfat, gefunden. Obschon auch diese Menge nur gering ist, so beweist der Befund doch, dass eine Resorption des Baryumchlorids stattgefunden hatte. Wenn auch dieser acute Vergiftungsfall wenig geeignet war, um eine Localisirung des Giftes in einem der Organe festzustellen, so scheint doch die Behauptung erlaubt zu sein, dass die Baryumverbindungen Neigung zeigen, sich in der Leber anzuhäufen. Kleine Mengen Baryum wurden auch in den

1) Pharm. Ztg. 1895, 793. 2) L'Orosi 1894, No. 12.

Muskeln, in dem Herzen, in den Nieren u. s. w. gefunden. Leider liess sich nicht feststellen, ob die vorhandenen Mengen in einem oder anderen Organe grösser oder kleiner waren, da nach den (in Italien. Ref.) bestehenden Vorschriften Herz, Lungen, Milz, Nieren und Blase in einem einzigen Gefäss untergebracht und ausserdem mit Alkohol übergossen waren. Im Ganzen belief sich der Gehalt an Baryumverbindungen in diesen Organen auf etwa 0,2 g berechnet als Baryumsulfat.

Bei Untersuchung der *Organe und des Harns eines an Alkoholvergiftung Gestorbenen* wurden von B. Fischer[1]) beispielsweise abgeschieden aus 1950 g Magen, Speiseröhre und Dünndarm = 2,14 g, aus 910 g Herz, Milz, Nieren und Blut = 10,74 g, aus 2100 g Gehirn und Lungen = 31 g (!) absoluter Alkohol. In 50 cc Harn war Alkohol deutlich nachzuweisen, aber nicht bestimmbar. — Bei der *Vergiftung* mehrerer Kälber durch *Chile-Salpeter* konnte letzterer im Mageninhalt in folgender Weise nachgewiesen werden. Der wässerige Auszug des Mageninhalts wurde zur Beseitigung der Eiweissstoffe mehrmals mit Alkohol gefällt, die Filtrate eingedampft und der Rückstand vorsichtig erhitzt, bis er verkohlt war. Aus der Kohle konnte nach mehrmaliger Wiederholung des gleichen Verfahrens durch Ausziehen mit Wasser und Verdampfen der Natronsalpeter in prächtigen, ungefärbten Krystallen gewonnen werden.

Ueber das *Verhalten der Oxalsäure in faulenden Körpern* hat D. Vitali[2]) Versuche angestellt. Bei Vergiftungsfällen durch Oxalsäure ist der Nachweis derselben in den Eingeweiden ohne Schwierigkeiten und sicher durchführbar. Es hat aber bis jetzt noch Niemand darauf geachtet, ob nicht durch den Fäulnissprocess der Eingeweide mit der Oxalsäure ähnliche Veränderungen vor sich gehen, wie z. B. mit den Eiweisskörpern. Da die chemischen Vorgänge während der Verwesung theilweise Reductionen, theilweise Oxydationen sind, so wäre in verwesenden oxalsäurehaltigen Stoffen eine Reduction der Oxalsäure zu Glykolsäure und eine Oxydation zu Kohlensäure denkbar. Um diese Veränderungen zu verfolgen, liess Vitali eine Mischung von zerhacktem Fleisch, Eiweiss, Oxalsäure und Wasser dreiviertel Jahr bei Sommerwärme stehen. Aus dem Gemisch, das stark in Verwesung übergegangen war, liess sich unveränderte Oxalsäure abscheiden, die nicht nur an ihren Reactionen, sondern auch an ihrer Krystallform zu erkennen war. Dieses Resultat ist insofern nicht befremdlich, als auch in den menschlichen Verdauungsapparat eingeführte Oxalsäure denselben unverändert verlässt. — Der Nachweis der Oxalsäure in der Mischung geschah in der folgenden Weise:

Das Gemisch wurde mit Salzsäure leicht angesäuert, bis zum Aufkochen erwärmt, filtrirt, das Unlösliche gewaschen und das Filtrat zur Extractconsistenz verdampft. Während der Verdampfung wurde die Flüssig-

1) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts d. Stadt Breslau 1893/94.
2) Bollettino chimico farmaceut. 1895, 641.

keit häufiger auf ihre Reaction geprüft; war dieselbe alkalisch geworden, so wurde mit verdünnter Salzsäure wieder angesäuert. Der Abdampfrückstand wurde mit absolutem Alkohol erschöpft, die alkoholischen Filtrate wurden durch Destillation vom Alkohol befreit; der zur Trockne verdunstete Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit einem Ueberschuss von basischem Bleiacetat behandelt. Der auf dem Filter gut gewaschene Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendirt und in dieses ein Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Von dem ausgeschiedenen Schwefelblei wurde abfiltrirt und das Filtrat nebst Waschwasser auf ein geringes Volumen eingedampft. Da die Flüssigkeit noch etwas gefärbt erschien, wurde dieselbe noch einmal mit basischem Bleiacetat versetzt und weiter, wie vorstehend angegeben, verfahren. Die nun resultirende Flüssigkeit war fast farblos und von sehr saurer Reaction. Wurde diese Flüssigkeit mit Goldchlorid erwärmt, so trat eine dunkle Trübung von ausgeschiedenem Gold ein; auf Zusatz von Ammoniak und Calciumchlorid trat ein reichlicher Niederschlag ein, der in Essigsäure unlöslich, löslich in Salzsäure war und in dieser letzteren Lösung auf Zusatz von Ammoniak wieder erschien. Die Flüssigkeit entfärbte Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte und gab mit Bleiacetat einen reichlichen Niederschlag. Beim Stehen der Flüssigkeit im Exsiccator über Schwefelsäure, schieden sich nach einigen Tagen sehr schöne farblose monokline Krystalle ab von saurem Geschmack und saurer Reaction. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entwickelten dieselben Kohlenoxyd und Kohlensäure.

*Beiträge zur Reinisolirung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloïden und glykosidartigen Körpern in forensen Fällen, mit besonderer Rücksicht auf den Nachweis derselben in verwesenden Cadavern;* von K. Kippenberger[1]). Die Alkaloïdreactionen werden bei den aus faulenden Leichentheilen u. s. w. auf die übliche Weise erhaltenen Lösungen vornehmlich durch Pepton, Albumin und Propepton gestört. Zur Entfernung derselben empfiehlt Verf. Gerbsäure, deren Lösung schon bei 30—40° Pepton und Albumin fällt, während bei Gegenwart von Glycerin Alkaloïde und Glykoside in Lösung bleiben. Auf Grund sorgfältiger Prüfung des Verhaltens der Alkaloïde wie Gerbstoffe den einzelnen Lösungsmitteln gegenüber gelangt Verf. nun zu folgendem Verfahren:

Die auf Alkaloïde und andere organische Giftstoffe zu untersuchende Masse — faulende Leichentheile — wird

a) direct mit reichlich Gerbsäure enthaltendem Glycerin mit oder ohne Zusatz von Wasser zwei Tage lang bei circa 40° C. extrahirt, die Flüssigkeit sodann durch Abpressen der festen Substanzen von diesen getrennt, vom Blutfibrin und ev. gelöstem Albumin durch Erhitzen auf circa 50° C. befreit, sodann nach Erkaltenlassen derselben filtrirt und nun

b) behufs Entfettung zweimal mit Petroläther geschüttelt; der letzte Theil des Petroläthers wird durch Erwärmen im Wasserbade entfernt und die Alkaloïde werden nunmehr zuerst in saurer, dann in alkalischer Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, worauf eine weitere Ausschüttelung aus der mit Alkalibicarbonatlösung versetzten Flüssigkeit mit alkoholischem Chloroform, und endlich eine solche aus saurer oder alkalischer Lösung unter eventuellem Zusatz von Kochsalz mit ätherhaltigem Chloroform folgt.

Bei der Behandlung mit Petroläther gehen in diesen neben Fett über:

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 294.

Spuren von Veratroïdin und Jervin. Bei der Ausschüttelung der sauren Flüssigkeit mit Chloroform werden von letzterem aufgenommen: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin, Papaverin, Aconitin, Narcotin, Jervin, Geissospermin und geringe Mengen von Delphinin, Brucin und Veratrin, sowie Spuren von Narceïn und Strychnin.

Bei der Ausschüttelung der durch Alkalihydroxyd alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Chloroform gehen in dieses über: Atropin, Codeïn, Emetin, Brucin, Veratrin, Sparteïn, Coniin, Nicotin, Strychnin, Pilocarpin, Apomorphin und eventuell noch vorhandene Narcotin- und Papaverinmengen.

Die nunmehr mit Alkalicarbonat versetzte und sodann mit alkoholhaltigem Chloroform geschüttelte Flüssigkeit giebt an letzteres ab: Morphin und Narceïn, und die sodann mit Kochsalz gesättigte Flüssigkeit lässt beim Schütteln mit ätherhaltigem Chloroform Strophanthin in dieses übertreten. —

Anstatt der directen Extraction mit gerbsäurehaltiger Glycerinflüssigkeit kann man auch die Extraction mit saurem Alkohol vornehmen, den Alkohol nach Trennung von den festen Partikeln verdunsten, den Rückstand mit Wasser aufnehmen und dann mit glycerinhaltigem Wasser unter Zusatz genügender Mengen Gerbsäure reinigen.

Trennung der Alkaloïde und Glykoside:

1. Alkaloïde und Glykoside, welche aus saurer Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt werden. Mit Säure versetzte Gerbsäurelösung scheidet die gerbsauren Verbindungen aus in Lösungen von Colchicin, Digitalin, Papaverin, Narcotin, Delphinin, Aconitin und Agaricin, während in Flüssigkeiten, welche Pikrotoxin oder Cantharidin enthalten, kein Niederschlag entsteht. In mit Alkalihydrat versetztem Wasser sind löslich: Cantharidin, Pikrotoxin, Agaricin, Colchicin und Digitalin, unlöslich: Delphinin, Aconitin, Narcotin und Papaverin. Man trennt Aconitin, Narcotin, und Papaverin, indem man ihre Salzlösungen mit wässriger Pikrinsäurelösung versetzt und den Niederschlag mit Ammoniak übergiesst, wobei Narcotin und Papaverin in Lösung gehen, während Aconitin im Rückstande bleibt. Erstere beiden werden mit Oxalsäure behandelt: das Dioxalat des Papaverins ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, die analoge Narcotinverbindung leicht löslich. Ferridcyankalium scheidet aus Papaverinlösungen unlösliches Salz ab, aus Narcotinlösungen schwerer, aus Delphinin- wie Aconitinlösungen nicht. Ferrocyankalium giebt mit Papaverin und Narcotin einen hellen, mit Delphinin einen blauen Niederschlag. Colchicin giebt mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Natronlauge eine orange gefärbte Lösung. Delphinin giebt mit conc. Schwefelsäure übergossen braune bis himbeerrothe Lösung. Die mit Wasser verdünnte Lösung des Delphinins in Schwefelsäure erscheint farblos, die des Digitalins grün. Papaverin giebt in der chromsauren Verbindung mit conc. Schwefelsäure zunächst eine violettstreifige, später graubraune Lösung, mit Kalium-

dichromat giebt Papaverin einen rothgelben, in Aceton, Alkohol, Aether und Chloroform löslichen Niederschlag. Aconitin giebt weder mit Ferrocyankalium noch mit Rhodankalium, Mono- und Dichromatsalzen, Kupfersulfat, Fehling'scher Lösung oder Bleiacetat Niederschläge. Es geht aus saurer Lösung beim Schütteln mit Chloroform quantitativ in letzteres über, ebenso wie Agaricin.

2. Alkaloïde, welche aus mit überschüssigem Alkalihydroxyd versetzter Lösung durch Schütteln mit Chloroform in dieses übergehen. Mit Säure versetzte Gerbsäurelösung scheidet die gerbsaure Verbindung aus in Lösungen von Brucin, Strychnin, Emetin, Veratrin, Narcotin, Codeïn und Thebaïn, während die gerbsauren Verbindungen von Atropin, Sparteïn und Nicotin in Säure löslich sind, also in Flüssigkeiten, welche diese Alkaloïde gelöst enthalten, mit obiger Gerbsäurelösung kein Niederschlag entsteht. Nicotin, Coniin und Sparteïn sind flüssig und gehen mit Wasserdämpfen über. Brucin und Strychnin trennt man durch Ferrocyankalium, welches mit Strychnin in salzsaurer Lösung eine unlösliche Verbindung giebt. Brucin wird von Veratrin, Codeïn und Emetin durch Ausfällen mit chromsaurem Kalium getrennt. Brucin, Veratrin und Thebaïn trennt man durch alkoholische Quecksilberlösung, in welcher eine unlösliche Brucindoppelverbindung entsteht. Ferner ist Brucinpikrat in Ammoniak unlöslich, während die Pikrate des Veratrins, Strychnins, Atropins, Codeïns und Thebaïns darin mehr oder weniger löslich sind. In essigsaurem Wasser ist das Thebaïnpikrat unlöslich. Ferro- und Ferridcyankalium geben mit dieser Alkaloïdgruppe keine Niederschläge, nur Thebaïn wird durch Ferridcyankalium gefällt. Rhodankalium bewirkt in Brucin-, Strychnin- und Veratrinsalzlösungen die Abscheidung krystallinischer Verbindungen.

3. Alkaloïde und Giftstoffe, welche weder aus saurer, noch aus Alkalihydroxyd enthaltender Flüssigkeit beim Schütteln mit Chloroform in dieses übergehen. Morphin und Narceïn werden von alkoholhaltigem Chloroform aufgenommen; Strophanthin wird durch eine Mischung von Chloroform mit Aether ausgeschüttelt. Durch saure Gerbstofflösung werden Narceïn und Strophanthin gefällt, während Morphin in Lösung bleibt. Die pikrinsaure Verbindung des Morphins ist in Ammoniumchlorid leicht löslich, die des Narceïns unlöslich.

Zu dem Zwecke, für eine Reihe *neuerer Arzneimittel den Gang der Isolirung aus complicirten Verbindungen, wie Speisebrei, Körpertheilen, Blut u. s. w. festzustellen, dann aber auch den Nachweis derselben möglichst sicher zu machen,* liess Dragendorf[1]) zahlreiche Versuche anstellen. Er legte bei Aufstellung der verschiedenen Erkennungs- und Unterscheidungsmethoden besonderes Gewicht auf die spectroscopische Untersuchung und verfuhr in Bezug auf alle nothwendigen Vorarbeiten so wie es in seinem Werke über die Ermittlung der Gifte angegeben ist. Der

1) Arch. d. Pharm. 1895, 612.

*Nachweis der Ester des Guajakols, Naphtols, Kresols* u. s. w. macht, so lange sie unzersetzt sind, keine grossen Schwierigkeiten, da sie sich aus saurer, wässriger Flüssigkeit meist durch Petroleumäther oder Benzol ausschütteln lassen.

Die von M. Lenzinger[1]) nach dieser Richtung angestellten Versuche lassen sich in folgenden Resultaten zusammenfassen:

A. Aus mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Lösungen gehen unverändert über:

a. In Petroläther: Guajakolbenzoat und Salicylat, Benzonaphthol, Betol, Alphol, Agathin, Salacetol, Methylsalol, Orthokresalol, Parakresalol, Meta- und Benzokresalol, Malakin und Thermodin. Von Guajakolcinnamat, dann von Naphtholcarbonat wurden nur Spuren aufgenommen.

b. In Benzol: Salophen, Pyrodin, Guajakolcinnament, Lactophenin, β-Naphtholcarbonat, Gallanol, Symphorol Na, Li und Sr; nach vorhergehendem Kochen mit Salzsäure: Neurodin, Malakin, Thermodin und Analgen, dieses nur in Spuren.

c. In Chloroform: Pyrodin, Analgen.

B. Aus ammoniakalischer Lösung gehen über in den Petroläther: Phenocoll, in Benzol das Tolypyrin, in Chloroform das Analgen und in Amylalkohol das Gallanol.

Einen Zerfall in ihre Componenten erleiden Salocoll und Tolysal, indem sich Phenocoll bei ersterem, bei letzterem dagegen Salicylsäure und Methylantipyrin ausscheiden.

Unbequem ist, dass viele solcher Verbindungen in säurehaltigem Wasser unlöslich sind. Zur vollständigen Ausscheidung in gerichtlichen Fällen empfiehlt Dragendorff deshalb, die Leichentheile gleich nach dem Zerkleinern und Ansäuern mit verdünnter $H_2SO_4$ mit 4—5 Raumtheilen Alkohol zu mischen, 12—24 Stunden damit zu maceriren, dann zu filtriren, um den Alkohol wieder durch Destillation zu entfernen. Der Destillationsrückstand ist vor dem Ausschütteln nicht nochmals zu filtriren. Die charakteristischen Reactionen der einzelnen Mittel sind folgende:

Benzosol (Benzoylguajakol) giebt nach dem Durchfeuchten mit $H_2SO_4$ bei Einwirkung von Acetondämpfen oder von einer Mischung aus Aceton und Alkohol prachtvoll kirschrothe bis purpurrothe Färbung, welche noch bei Anwesenheit von 1 mg zu erkennen ist (Salol giebt nur Gelbfärbung). Die Mischung des Benzosols mit $H_2SO_4$ wird mit Eisenchloridlösung violett, grün bis blau gestreift, nach Zugabe einer Spur $NHO_3$ wird sie orange und grün, nach Zusatz von Kaliumnitrit grün, violett und gelb, von Amylnitrit in alkoholischer Lösung grün. Rohr- und Traubenzucker färben die Schwefelsäuremischung hochroth. Fröhde's Reagens nimmt anfangs mit violetter, dann mit rother Färbung auf, später wird die Mischung grün (1 : 60000). Vanadinschwefelsäure färbt sich mit Benzosol grün. Setzt man das Reagens zu einer Mischung des Benzosols mit $H_2SO_4$, so entstehen violette, grüne und blaue Streifen (1 : 90000).

Guajakolsalol (Guajakolsalicylat) wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt, durch nicht zu viel concentrirter $H_2SO_4$ hellroth. Giebt man zu dieser Schwefelsäure-

1) Dissert. Dorpat 1894.

mischung $NHO_3$, so wird sie grün, dann violett und weinroth. Auch mit Alkohol verdünntes Amylnitrit färbt die mit $H_2SO_4$ gemischte Alkohollösung röthlich und später dauernd grün. Mischt man gepulvertes Guajakolsalol mit $H_2SO_4$, so bewirkt ein Zusatz von Kaliumnitrit grüne, blaue, dann roth werdende Streifen und allmählich wird die ganze Masse weinroth (1 : 60000). Acetondampf oder Alkoholacetonmischung färben das mit $H_2SO_4$ durchfeuchtete Pulver hochroth (1 : 7200). Vanadinschwefelsäure giebt beim Mischen mit dem gepulverten Salz grüne, dann blauschwarze Färbung. Fröhde's Reagens giebt anfangs violette Streifungen, welche später einer smaragdgrünen Färbung weichen (1 : 80000). Mischt man eine alkoholische Lösung des Salzes mit Vanadinschwefelsäure, so tritt grüne, später bläuliche Färbung ein (1 : 180000).

Styrakol (Cinnamylguajakol) löst sich in concentrirter $H_2SO_4$ mit gelber Farbe. Diese Lösung wird auf Zusatz von $NHO_3$ orange, mit Kaliumnitrit violett und grün gestreift. Auch mit Acetondampf resp. Acetonalkohol wird sie violett gestreift. Ebenso bewirkt Styrakol in Vanadinschwefelsäure und Fröhde's Reagens violette und grüne Streifungen. Zum Unterschiede von Benzosol und Guajakolsalol kann neben dem Verhalten zu Petroleumäther (es geht sehr schwer in diesen über), namentlich dasjenige gegen warme Natronlauge und Permanganat benutzt werden.

Guajakol. Verfasser unterscheidet zwischen den beiden im Handel vorkommenden Sorten und giebt folgende Erkennungszeichen für krystallisirtes Guajakol an: Schwefelsäure löst farblos; $H_2SO_4$ + wenig $NHO_3$ löst roth, beim Erhitzen braun. $H_2SO_4$ + eine Spur $KNO_2$ geben violette und grüne Streifungen. $H_2SO_4$ + $Fe_2Cl_6$ geben grüne, blaue, dann violette Streifen. $H_2SO_4$ (140) + selensaures Kali (1) lösen grün (Styrakol gelb). Vanadinschwefelsäure giebt blaue, grüne und violette Streifen. Fröhde's Reagens giebt anfangs grüne und violette Streifen, später eine blaugrüne Mischung. Eisenchlorid (in alkoholischer Guajakollösung angewendet) färbt bei Spuren von $Fe_2Cl_6$ blau und smaragdgrün, bei mehr gleich schön grün. Wenig HCl und $KMnO_4$ färbt direct kirschroth, dann bräunlich. — Flüssiges Guajakol löst sich in $H_2SO_4$ anfangs purpurfarben, dann gelb. $H_2SO_4$ + wenig $NHO_3$ löst tief braun, dann rothbraun. $H_2SO_4$ + Spur $KNO_2$ geben violette und grüne Streifen. $H_2SO_4$ + $Fe_2Cl_6$ wie beim krystallisirten Guajakol. $H_2SO_4$ (140) + selensaures Kali (1) lösen schmutzig grünbraun, dann violett. Vanadinschwefelsäure löst olivengrün. Fröhde's Reagens giebt anfangs violette und grüne Zonen, dann schön violette Färbung. $Fe_2Cl_6$ (in alkoholischer Guajakollösung angewandt) wie beim krystallisirten Guajakol. Wenig HCl + $KMnO_4$ färben sofort bräunlich.

Alphol (Salicylsäure-$\alpha$-Naphtylester). Conc. $H_2SO_4$ löst mit gelber Farbe (1 : 60000). $NHO_3$ oder Salpeter machen die Lösung erst blau, dann sofort grün (bei sehr kleinen Mengen, 1 : 120000, gleich grün). Später bildet die grüne Mischung einen rothen Hof und geht in braun über. In der Mischung des Alphols mit conc.

$H_2SO_4$ tritt nach Zusatz von Furfurolwasser (2 Tropfen Furfurol auf 1 cc $H_2O$) Purpurviolettfärbung ein. $Fe_2Cl_6$ macht dieselbe Mischung smaragdgrün. Acetondampf färbt sie gelb. Fröhde's Reagens färbt sich mit Alphol grün (1 : 80000). Vanadinschwefelsäure färbt sich erst grün, dann olivengrün und nach Zusatz von wenig $H_2O$ rothbraun. $H_2SO_4$ (2 cc) + 0,1 g uransaures Ammonium werden durch Alphol grün, beim Erwärmen graubraun gefärbt.

Betol (Salicylsäure-β-Naphtylester) wird durch conc. $H_2SO_4$ gelb gelöst. Diese Lösung färbt sich mit wenig $NHO_3$ olivengrün (Salol nicht). Furfurolwasser färbt die Schwefelsäurelösung rosa, dann roth, rothviolett und endlich violett (1 : 12000). Bromalhydrat färbt sich ziegelroth, dann violett. $Fe_2Cl_6$ macht die Mischung mit $H_2SO_4$ violett, dann rothbraun. Natriumnitrit färbt sich rothbraun und beim Erwärmen violett. Erwärmt man die Mischung mit Schwefelsäure und fügt erst nach dem Erkalten $NANO_2$ zu, so färbt sie sich erst blutroth und zeigt allmählich rosa und gelb gefärbte Ringe. Erwärmt man dagegen mit einer Spur Jodoform, so wird die später erkaltete Flüssigkeit grün. Vanadinschwefelsäure erzeugt in der Schwefelsäurebetolmischung grüne, blaue und dann violette Streifen (0,00005 g). Mit KOH gekochtes Betol wird durch Chloroform schön blau gefärbt. Eine alkoholische Betollösung färbt sich mit $Fe_2Cl_6$ violett.

Benzonaphtol (Benzoësäure-β-Naphtylester) löst sich in conc. $H_2SO_4$ in der Kälte gelb, beim Erwärmen violett mit grünlicher Fluorescenz. In der Mischung mit $H_2SO_4$ bewirken $KNO_3$ oder $HNO_3$ schwarzbraune, $KON_2$ dagegen violette, später in Roth und Blau übergehende Färbung. $Fe_2Cl_6$ färbt die Mischung violett, später roth (1 : 30000), Ammon. molybdän. blau-violett, roth, dann grün und blau (1 : 60000). Fröhde's Reagens färbt die Lösung in $H_2SO_4$ violett (1 : 20000), Vanadinschwefelsäure erst violett, dann roth und blau (1 : 30000), Chloralhydrat färbt die Lösung in $H_2SO_4$ grünlich, dann orange (1 : 60000), Bromalhydrat gleich orange. Furfurolwasser färbt dieselbe Lösung erst purpurroth, dann violett (1 : 1000), Rohrzucker rothviolett, Traubenzucker violett, später blau. Giebt man zu der Schwefelsäuremischung eine 20%ige alkoholische Acetonlösung, so tritt Gelbfärbung ein. Nach dem Erhitzen mit alkoholischer NaOH giebt Benzonaphtol mit Chloroform Blaufärbung (reines β-Naphthol giebt dieselbe Färbung auch ohne Erhitzen).

β-Naphtolcarbonat färbt sich in schwefelsaurer Lösung nach Zusatz von $KNO_3$ oder $HNO_3$ gelb, mit $KNO_2$ violett, mit Vanadinschwefelsäure hellviolett, bald rothbraun, mit Fröhde's Reagens erst violett, dann schwarzblau (nach Zusatz von $H_2O$ grün), mit Chloralhydrat schmutzig gelbbraun mit grüner Fluorescenz, mit Jodoform nach nochmaligem Erhitzen grün mit starker Fluorescenz, mit Furfurolwasser rosaroth, mit Rohrzucker nach gelindem Erwärmen grün. Traubenzucker giebt in derselben Schwefelsäurelösung karmoisinrothe und grüne Streifen, dann eine olivengrüne, nach dem Erkalten smaragdgrüne Mischung. Lac-

tose färbt braun, beim Erwärmen olivengrün. Erwärmt man mit alkoholischer Natronlauge, so zeigt sich blaue Fluorescenz, nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Chloroform tritt mitunter grünblaue Färbung auf. — Da die zuletzt genannten Ester im Körper zu Naphtol zersetzt werden, so wird man sich meist entschliessen müssen, das Naphtol bezw. Naphtolschwefelsäure oder Naphtolglykuronsäure (im Harn) aufzusuchen. Letztere werden durch Kochen des betreffenden Harns mit HCl zerlegt und das Naphtol kann durch Aether oder Petroleumäther ausgeschüttelt werden. Zur Unterscheidung von $\alpha$- und $\beta$-Naphtol macht Prof. Dragendorff auf folgende Merkmale aufmerksam:

$\alpha$-Naphtol färbt sich in ca. 15%iger Lösung nach Zusatz von Rohrzucker mit 2 Vol. $H_2SO_4$ tief violett. Es giebt mit 1 Tropfen einer Mischung aus 1 Th. $K_2Cr_2O_7$ + 10 Th. $H_2O$ + 1 Th. conc. $NHO_3$ einen schwarzen Niederschlag. In Lösung mit verdünnter Natronlauge (0,04 Naphtol, 0,5 cc Normalnatron, 1—2 cc $H_2O$) durch Zusatz einer Mischung aus 0,05 Sulfanilsäure (in 5 cc Normalnatron gelöst) und 0,02 $NaNO_2$ (in 5 cc Normalschwefelsäure gelöst) dunkelblutroth und nach Zugabe von mehr $H_2SO_4$ braun gefärbt (Richardson). Schüttelt man $\alpha$-Naphtol 0,2 mit 0,2 $HgCl_2$, 0,1 $NaNO_3$ und 10 cc $H_2O$ bei 100° zusammen, so soll sich nur eine geringe Menge eines scharlachrothen Absatzes bilden.

$\beta$-Naphtol theilt die Reaction mit Zucker und $H_2SO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ + $NHO_3$ nicht; es giebt bei der Richardson'schen Probe nur eine röthlichgelbe Färbung, die aber nach Zusatz von verdünnter $H_2SO_4$ bleibt. Mit $HgCl_2$ u. s. w. giebt es reichliche Mengen eines amorphen rothbraunen Niederschlages. Beim schwachen Erwärmen mit conc. KOH und Chloroform oder Chloralhydrat liefert es die bekannte Blaufärbung.

Kresolsalole werden sämmtlich in alkoholischer Lösung durch wenig $Fe_2Cl_6$ violett gefärbt (1:10000). Zusatz von HCl hebt die Färbung auf. — Metakresalol wird nach dem Lösen in $H_2SO_4$ durch $KNO_2$ orange, braun und grün gefärbt. Fröhde's Reagens soll es mit blauer, später grüner, zuletzt blauschwarzer Farbe lösen. Auch nach Zusatz von Vanadinschwefelsäure zur schwefelsauren Lösung tritt blaue, grüne, endlich grünbraune Färbung ein. — Parakresalol wird nach dem Vertheilen in conc. $H_2SO_4$ durch $HNO_3$ rothbraun, dann kirschroth, durch $KNO_3$ gelb, durch $KNO_2$ rothbraun, dann grün, durch $K_2Cr_2O_7$ grün, durch Furfurolwasser orange, durch Vanadinschwefelsäure grün, blau, rothviolett (1 : 50000), durch Fröhde's Reagens blau, dann violett, zuletzt rothbraun (1 : 6000) gefärbt. — Orthokresalol, in $H_2SO_4$ gelöst, giebt mit $HNO_3$ hellgelbe, dann schön grüne und später orange Färbung, mit $KNO_2$ rothbraune, dann smaragdgrüne, später blau, rosa oder violett geänderte Färbung, mit Fröhde's Reagens violette Streifung, dann blaugrün und smaragdgrün, mit Vanadinschwefelsäure olivengrün, auch mit

$H_2SO_4 + Cr_2K_2O_7$ orange und olivengrün. Furfurolwasser färbt die schwefelsaure Lösung orange und hellviolett.

Benzoparakresol (Benzoësäure-p-Kresylester) wird in Mischung mit $H_2SO_4$ durch $NHO_3$ oder $KNO_3$ orange (1:1000), durch $KNO_2$ dunkelrothbraun, später kirschroth gefärbt (1:6000), durch Ammon. molybdaen. grün, blau und violett gestreift, später gleichmässig blau. Fröhde's Reagens färbt sich mit Benzoparakresol intensiv blau, dann grün und braun (1 : 30000), Vanadinschwefelsäure rosaviolett, schnell in rothbraun übergehend.

Methylsalol wird in Mischung mit $H_2SO_4$ durch $NHO_3$ orange gefärbt (1 : 5000), durch wenig $KNO_2$ rothbraun, dann smaragdrün, später dunkelblau mit rosa und ziegelrother Ränderung, durch eine Spur Ammon. molybdaen. schön himmelblau (1:12000). Fröhde's Reagens löst mit blauer Farbe, schnell in olivengrün übergehend (1 : 60000). Vanadinschwefelsäure färbt die schwefelsaure Lösung violett, dann olivengrün (1 : 100000), selensaures Kali (1 : 140) macht sie gelb, später schön grün, selenige Säure violett und beim Erhitzen rothbraun. Ammonsulfuranat löst mit grünblauer Farbe. In alkoholischer Lösung wird Methylsalol durch wenig $Fe_2Cl_6$ violett gefärbt (1:4000).

Salacetol wird, in $H_2SO_4$ gelöst, durch $KNO_2$ karmoisinroth gefärbt (1 : 4000), durch Ammon. molybdaen. schön blau. Fröhde's Reagens löst violett, später röthlich (1:6000), Vanadinschwefelsäure smaragdrün (1 : 100000), $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ braun, dann grün, Ammonsulfuranat rosa, beim Erwärmen violett. Resorcin färbt die schwefelsaure Lösung orange (1 : 15000). Die alkoholische Lösung von Salacetol wird durch $Fe_2Cl_6$ violett gefärbt (1 : 30000), durch HCl wieder entfärbt. Salacetol reducirt nach dem Lösen in verdünnter Natronlauge Fehling'sche Lösung.

Salophen (Acetylparamidophenolsalicylsäureester) löst sich in der Kälte in Kalilauge. Kocht man es mit Natronlauge, so färbt sich diese erst blau, dann gelbroth. Auch beim Kochen mit Barytwasser tritt Blaufärbung ein. Schüttelt man die erkaltete NaOH-Lösung mit Luft, so wird sie wieder dunkelblau, versetzt man sie mit KJ, Bromwasser oder Chlorkalklösung, so färbt sie sich grün (1 : 330) oder bei wenig Chlorkalk in kaltbereiteter NaOH-Lösung violett. In alkoholischer Salophenlösung bewirkt $Fe_2Cl_6$ Violettfärbung (1: 15000). Umgekehrt bewirkt eine alkoholische Salophenlösung in $Fe_2Cl_6$ gelbe Färbung. Mit HCl gekocht giebt Salophen nach dem Erkalten durch wenig Phenol und frisch filtrirte Chlorkalklösung rothe, nach Zusatz von $NH_3$ blaue Färbung (Indophenol). Mit wenig Alkohol und einigen Tropfen $H_2SO_4$ gekocht entwickelt Salophen den Geruch nach Essigäther. Es löst sich in concentrirter $H_2SO_4$ farblos, beim Erwärmen rothbraun. Setzt man zu der erkalteten Lösung Bromwasser, so scheiden sich Krystalle aus. $K_2Cr_2O_7$ färbt grün. Mischt man $H_2SO_4$ mit wenig $KClO_3$ und setzt Salophen hinzu, so sieht man Braunfärbung und grüne Streifen.

Salokoll (Phenokollsalicylat) giebt in alkoholischer und wässriger Lösung die Salicylsäurereaction mit $Fe_2Cl_6$ (1 : 80000), mit Kupfersulfat aber keine Grünfärbung. Mit Bromwasser giebt die wässrige Lösung einen weissen Niederschlag, das Filtrat von demselben wird mit $NH_3$ unter Abscheidung nadelförmiger Krystalle braun. Nach Zusatz von Phenol und Kaliumhypochlorit wird die Salokolllösung blau oder violett, später grün, mit dem Hypochlorit allein roth. Die Mischung des Salokolls mit $H_2SO_4$ färbt sich mit $KNO_3$ roth, dann orange und gelbgrün, mit $KNO_2$ roth, mit Ammon. molybdaen. orange, grün und blau. Fröhde's Reagens färbt sich mit Salokoll orange. Nach ca. 1 Stunde bilden sich in der Mischung grüne und blaue Ringe, bis die ganze Mischung schön grün wird. Vanadinschwefelsäure giebt mit der Mischung von Salokoll und $H_2SO_4$ rothe, gelbe, grüne und blaue Färbung.

Tolysal (Tolypyrinsalicylat) giebt mit $Fe_2Cl_6$ die charakteristische Salicylsäurereaction, welche auf Zusatz von $H_2SO_4$ verschwindet (1 : 30000). Jodjodkalium giebt rothgelben Niederschlag, beim Erwärmen in $NH_3$ löslich. Kaliumquecksilberjodid, $HgCl_2$, $SnCl_2$ und Tannin fällen gelbweisse oder weisse Niederschläge. Erhitzt man mit 25 %iger Salpetersäure, so tritt weinrothe, nach Zusatz von $NH_3$ gelbe Färbung ein (Antipyrin und Tolypyrin verhalten sich ebenso). Erwärmt man mit concentrirter $HNO_3$ auf dem Uhrgläschen, so färbt sich die Mischung blutroth (1 : 3000) und nach dem Verdampfen blau (bei Antipyrin gelb). Der Rückstand wird durch $NH_3$ gelb, durch NaHO braunroth gefärbt. Salpetrige Säure (2—3 Tropfen concentrirte $HNO_3$ mit wenig $As_2O_3$ oder $KNO_2$ + Essigsäure) färbt sich mit Tolysal grün (1 : 2000), nach Zusatz von rauchender $NHO_3$ blutroth unter Abscheidung einer purpurfarbenen, in Chloroform löslichen Masse (Antipyrin und Tolypyrin verhalten sich ebenso). Vanadinschwefelsäure färbt sich mit Tolysal olivengrün (1 : 60000).

Agathin (Salicylaldehyd-Methylphenylhydrazin) löst sich in concentrirter $H_2SO_4$ mit rothgelber Farbe. Zusatz einer Spur $HNO_3$ färbt blau, später grün (1 : 20000), $H_2O_2$ (1 : 240000), $Na_2O_2$ (1 : 500000), $K_2Cr_2O_7$ (1 : 400000) und $KNO_2$ (1 : 60000) färben alle die schwefelsaure Lösung violett. Resorcin und Pyrogallol färben dieselbe Lösung schön orange, ebenso Orcin und Brenzkatechin. Fügt man Agathin zu einer Lösung von Orcin oder Phloroglucin in HCl, so entsteht bei ersterem, besonders nach dem Erwärmen, Rothfärbung (1 : 20000), bei letzterem Orangefärbung. Thymol bewirkt in der schwefelsauren Agathinlösung purpurrothe Färbung (1 : 300000), während Ammonsulfuranat (1 g Ammonuranat in 20 cc $H_2SO_4$) Agathin zu blutrother, beim Erwärmen grün gestreifter Lösung aufnimmt.

K. Gorter[1]) hat die Bedingungen studirt, unter welchen die *van de Moer'sche Cytisinreaction* am besten gelingt. Nach van de

1) Arch. d. Pharm. 1895, 527.

Moer übergiesst man das Alkaloid oder eines seiner Salze mit einer Lösung von Ferrichlorid, es entsteht dabei eine rothe Farbe; setzt man zu diesem rothgefärbten Cytisin einige Tropfen einer Lösung von $H_2O_2$, so verschwindet die Farbe und wird beim Erwärmen auf dem Wasserbade schön blau. Diese blaue Lösung wird mit Ammoniak rothviolett und nachher durch Säure wieder blau. Wie van de Moer angiebt, verschwindet die blaue Farbe mittels Kali oder Natronlauge und wird alsdann nicht mehr durch Säure regenerirt. Nach Gorter kommt auch unter diesen Bedingungen die blaue Farbe wieder zurück und gelingt die Reaction am besten, wenn man auf 1 Mol. Cytisin 1 Atom Fe und 2 Atome O bringt. Er gebrauchte dazu Lösungen, welche auf 1 cc resp. 19 mg Cytisin, 5,6 mg Fe und 1,6 mg O (3,4 mg $H_2O_2$) enthielten. Der blaue Farbstoff ist wahrscheinlich die Eisenoxydverbindung eines Oxydationsproductes von Cytisin; dies wird jedoch einer weiteren Untersuchung unterzogen werden. — Zum Schluss bemerkt Verf. über die *Ausmittelung des Cytisins* Folgendes: Die Alkaloïdreste, welche durch Verdampfen des mit der sauren Flüssigkeit geschüttelten Chloroforms erhalten werden, geben mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in conc. Schwefelsäure Violettfärbung, welche Reaction Cytisin mit vielen anderen Stoffen theilt. Zeigt es sich jedoch, dass diese Reste weder mit conc Schwefelsäure noch mit Erdmann's Reagens eine Färbung geben, so ist man auf 4 Alkaloïde angewiesen: Cytisin, Theobromin, Aspidospermin und Cinchonin. Färbt Eisenchlorid nun einen dieser Alkaloïdreste roth, so liegt muthmaasslich Cytisin vor, was darnach mit der van der Moer'schen Reaction bestimmt nachgewiesen wird.

*Neue Reactionen auf Morphin* empfiehlt G. Bruylants[1]). Man erwärmt das Morphin oder seine Salze auf dem Dampfbade mit ein wenig reiner Schwefelsäure und fügt einen Tropfen Fröhde-Buckingham'sches Reagens (1 cg molybdänsaures Salz auf 1 cc Schwefelsäure) hinzu, wodurch eine prächtig grüne Färbung entsteht, welche einige Zeit bestehen bleibt und dann verschwindet. Diese Reaction hat den Vortheil, dass man mit einem Reagens unter verschiedenen Bedingungen gleichzeitig mehrere Reactionen ausführen kann. So lässt sich die lilafarbene Fröhde'sche Reaction, die erwähnte Grünfärbung und die Husemann'sche Reaction verbinden, indem man folgendermaassen verfährt. Man löst das Morphin auf dem Uhrglase in 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, bringt eine Spur davon in ein Porcellanschälchen und fügt eben so viel Fröhde's Reagens hinzu, wodurch man die charakteristische Lilafärbung erhält. Dann erwärmt man das Uhrglas im Wasserbade und erhält mit einer neuen Menge Fröhde's Reagens die grüne Färbung. Fügt man der grünen Lösung ein wenig Salpeter hinzu, so tritt plötzlich eine Rothfärbung ein, die nach einiger Zeit verbleicht und dann in Gelb übergeht. Verfasser bemerkt dabei, dass bei der Husemann'schen Reaction ein 2 Mi-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1895, Ser. 6, T. 1, 444.

nuten langes Erwärmen im Wasserbade (bisher war ein halbstündiges vorgeschrieben) genügt. Da die übrigen Opiumalkaloïde auch charakteristische Reactionen geben, so sind dieselben in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| Alkaloide. | I. Fröhde's Reagens mit Schwefelsäure vor dem Erwärmen. | II. Fröhde's Reagens mit Schwefelsäure nach dem Erwärmen. | III. Wie II. nach Hinzufügen eines Körnchen Salpeter. |
|---|---|---|---|
| Morphin. | Lilafärbung. | Grünfärbung. | Grünfärbung geht in Roth über, welche blasser wird und verschwindet. |
| Apomorphin. | Grünblaue Färbung. | desgl. | desgl. |
| Oxymorphin. | Blaufärbung. | desgl. | Die violette Färbung geht in Roth über. |
| Codeïn. | Färbung schmutzig grün, dann blau. | desgl. | Wie bei Morphin. |
| Narceïn. | Färbung blau, dann in Grün und Blau übergehend. | Färbung schmutzig grün. | desgl. |
| Narkotin. | Färbung grün, dann grünbraun. | Grünfärbung. | Färbung violett, dann ein unbeständiges Roth. |
| Papaverin. | Färbung grün, dann blau, dann roth. | Färbung grün, dann blau, dann roth. | Grünfärbung verschwindet sofort. |
| Mekonin. | Grünfärbung, sehr vergänglich. | Färbung schmutzig blau. | desgl. |
| Cryptopin. | Färbung schmutzig grün, dann grünbraun. | Dunkelgrün. | desgl. |

Zum Schluss erwähnt Bruylants die bekannte Reaction mit wässriger Jodsäurelösung, wodurch eine Jodabscheidung erfolgt. Erwärmt man die Lösung des Morphins in Schwefelsäure mit der Jodsäurelösung auf dem Wasserbade, so erhält man eine Lilafärbung, die langsam in Roth übergeht und dann verschwindet.

*Neue Reactionen auf Morphin* hat auch G. Looff[1]) mitgetheilt. Fröhde's Reagens, welches in 1 cc $H_2SO_4$ 0,05—0,10 g Ammon. molybdaenic. gelöst enthält, wird bekanntlich durch Morphin dunkellila, welches bald in prachtvolles blau übergeht, gefärbt, das beständig ist. Diese prächtige blaue Färbung ist nicht zu verwechseln mit jener, welche man erhält durch Einwirkung von Morphin auf ein Reagens, das im cc nur 0,001 g Ammon. molyb. enthält, hier entsteht nach dem lila eine wenig beständige schmutzig blaugrüne Färbung, die vom Rande her bald

1) Apoth. Ztg. 1895, 449.

gelblich wird. Fröhde's Reagens, das im cc 0,01 g Ammon. molyb. enthält, wird dunkellila, dann schmutzig braun, dann vom Rande her schön grün, welche letztere Färbung constant ist. Diese drei Reactionen zusammen angestellt sind für den Nachweis von Morphin sehr brauchbar. Auch andere Alkaloïde geben mit dem verstärkten Fröhde'schen Reagens verschiedene Färbungen (siehe Tabelle S. 800). Die Reactionen wurden angestellt durch Verreiben von Milligrammbruchtheilen Alkaloïd mit einigen Tropfen Reagens in Porcellanschälchen. Der Nachweis von Morphin gelingt mit kaum noch sichtbaren Mengen Alkaloïd, auch mit Zucker verriebenes Morph. muriat. zeigt dieselben Färbungen.

Als *neue Reactionen auf Morphin* sind noch folgende zu erwähnen: Uranacetat giebt nach Lamal [1]) in wässrigen Lösungen der Morphinsalze eine gelbbraune Färbung, welche auf Zusatz von freien Säuren wieder verschwindet. Kaustische Alkalien dagegen verursachen einen braunen Niederschlag, der nach Zusatz von reichlich Uranacetat ins Gelbe übergeht. Dampft man die mit Uranacetat versetzte Morphinlösung ein, so erhält man einen ockerfarbenen Rückstand, der ein uransaures Morphin zu sein scheint. Man soll auf diese Weise noch 0,05 mg Morphin in wässriger Lösung nachweisen können, und zwar verfährt man am besten auf folgende Weise: Man giesst 2—10 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit in ein Abdampfschälchen, fügt ebenso viele Tropfen Uranacetatlösung und einer Lösung von 0,20 Natr. acetic. in 100 cc Wasser hinzu und dampft vorsichtig auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart von Morphin oder Oxymorphin bildet der Rückstand braunrothe, ins hyazintrothe spielende Ringe. Andere Alkaloïde geben diese Reaction nicht, wohl aber liefert Salicylsäure einen ziegelrothen Niederschlag. Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallol, Phenol geben braune Färbungen. Die von Phenol verschwindet beim Abdampfen.

Zur *Trennung von Morphin und Cocaïn* in forensen Fällen verfährt man in folgender Weise [2]): Die wässrigen oder sauren Lösungen werden durch Zufügen von $Na_2CO_3$ schwach alkalisch gemacht (es tritt Ausscheiden der Basen ein) und sogleich mit Aether im Scheidetrichter mehrmals ausgeschüttelt, wobei das Cocaïn in den Aether übergeht. Der übriggebliebenen alkalischen Flüssigkeit entzieht man das Morphin durch wiederholtes Schütteln mit Amylalkohol und Verjagen des letzteren. Vor dem Ausschütteln ist der Aether zu verdampfen und die Flüssigkeit durch Salmiakzusatz ammoniakalisch zu machen, wodurch die Extraction des Morphins erleichtert wird. Will man die Hydrochlorate der beiden Basen als solche trennen, so wäre mit Chloroform ein Versuch zu machen. In diesem löst sich Cocaïn. mur. ziemlich leicht, während die absolute Unlöslichkeit von Morph. mur. in Chloroform durch Controlversuch ausprobirt werden müsste.

---

1) Rép. de Pharm.; durch Südd. Apoth. Ztg. 1895, No. 35.
2) Pharm. Ztg. 1895, No. 102.

| | 0,001 Ammon. molyb. in 1 cc $H_2SO_4$ | 0,01 Ammon. molyb. in 1 cc $H_2SO_4$ | 0,05 Ammon. molyb. in 1 cc $H_2SO_4$ | 0,10 Ammon. molyb. in 1 cc $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|
| Morphin | lila, dann schmutzig blaugrün, vom Rande her gelb werdend. | dunkellila, dann schmutzig braun, vom Rande her schön grün werdend. | dunkellila, vom Rande her prächtig blau. | wie das vorige. |
| Narcotin | grün, später schmutzig gelb. | grün. | grün, dann gelb, schmutzig braun, vom Rande her prächtig blau. | wie das vorige. |
| Codein | grünlich, dann hellblau. | hellgrün, später grünblau. | gelblich, dann schön grün, vom Rande her prächtig blau. | schön grün, dann rasch blau. |
| Narcein | grün, dann grüngelb. | schmutzig grün, dann dunkelgrün. | grün, dann schwarz, vom Rande her prächtig blau. | schmutzig dunkelblau, dann schwarz, vom Rande her grünblau. |
| Strychnin | farblos. | farblos. | farblos, später hellblau. | farblos, später hellblau. |
| Brucin | gelbroth, dann hellgelb. | gelbroth, dann heller und vom Rande her grün. | gelbroth, dann braungelb und vom Rande her prächtig blau. | wie das vorige. |
| Chinin | ganz hellgrün. | ganz hellgrün. | ganz hellgrün, vom Rande her blau. | wie das vorige. |
| Cocain. hydrochlor. | farblos. | farblos. | farblos, dann bläulich. | farblos, dann vom Rande her blau. |
| Apomorphin. hydrochlor. | grün, dann graublau, später hellviolett, am Rande gelb. | grün, später dunkel schmutzig grün. | dunkelgrün, später prächtig blau. | wie das vorige. |

Eine *neue Methode zur forensischen Strychninuntersuchung* beschreibt A. S. Cushman [1]).

Der zerkleinerte Inhalt des Magens und der Därme wird über Nacht mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser digerirt, die Flüssigkeit dann durch Muslin gegossen, filtrirt, das klare Filtrat zur Extractdicke verdampft, ein Ueberschuss von 80 %ig. Alkohol zugegossen, unter Umrühren 10 Minuten lang gekocht und alsdann in der Wärme eine halbe Stunde stehen gelassen. Diese Extraction wiederholt man, vereinigt die beiden Alkoholauszüge, filtrirt und verdampft, nimmt alsdann den Rückstand mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser auf und schüttelt ihn in einem Scheidetrichter wiederholt mit reinem Essigäther aus und zwar so lange, bis das letzte ätherische Auszugsmaterial, sowohl durch seine Farbe, als auch beim Verdampfen einiger Tropfen darthut, dass es keine Extractivstoffe enthält. Die so gereinigte saure, wässrige, von dem Aether befreite Flüssigkeit giesst man nun wieder in einen Scheidetrichter und fügt die gleiche Menge neuen Essigäthers hinzu, macht die Mischung mit Natriumcarbonatlösung leicht alkalisch, schüttelt einige Minuten lang durch, zieht den Aether ab, schüttelt die zurückbleibende Flüssigkeit nochmals mit frischem Essigäther, vereinigt die ätherischen, das Alkaloïd nur enthaltenden Auszüge und verdampft in einer Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockne. Das Strychnin hinterbleibt in fast reinem Zustande. Man löst alsdann den Rückstand in einigen Tropfen verdünnter Essigsäure, erwärmt bis zur völligen Lösung, filtrirt, wenn nöthig, verdünnt auf ungefähr 30 cc und giebt in einem kleinen Scheidetrichter zur Lösung 30 cc Aether-Chloroformmischung (1 : 1) und schüttelt um. Nach Trennung der beiden Schichten zieht man das schwerere Aether-Chloroform ab, fügt neue 30 cc dieser Flüssigkeit hinzu und schüttelt um, worauf man unmittelbar das Gemisch mit der hinreichenden Menge Salmiakgeist alkalisch macht und nochmals kräftig durchschüttelt. Nach vollständiger Scheidung der beiden Schichten zieht man die Aether-Chloroformschicht in ein Glasstöpselgefäss von 50 cc Inhalt, worauf die alkalisch wässrige Lösung nochmals mit 20 cc Aether-Chloroform zu behandeln ist, welches dem ersten Auszug zugefügt wird. Nun lässt man den Inhalt des Glasstöpselgefässes tropfenweise in eine über geheiztem Wasserbade befindliche Glasschale bringen, wobei die Flüssigkeit langsam verdampft. Hat sich nun eine genügende Menge des so erhaltenen Alkaloïds auf der Glasschale angesammelt, so wird es sorgfältig gewogen und nach Vornahme der nöthigen Identitätsprüfungen löst man den Rückstand in 1—2 Tropfen Essigsäure, giebt etwas Wasser zu und setzt die Lösung unter einer Glasglocke den Dämpfen von Ammon aus. Nach geraumer Zeit ist das Strychnin in wunderbar schönen, charakteristischen, nadelförmigen Krystallen angeschossen. Die Mutterlauge wird abgezogen, die Krystalle mit etwas Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Krystalle sind ohne Zweifel endgültiges Beweismaterial. Ein anderes Beweisstück bildet ein mit der aus verdünnter Essigsäure hergestellten Alkaloïdlösung getränktes Stück Filtrirpapier, das man auch mit einer Kaliumdichromatlösung befeuchtet hat. Dieses Papier hält sich unbestimmte Zeit lang und betupft man es zur beliebigen Frist mit einem Tropfen concentrirter $H_2SO_4$, so erscheint an der Berührungsfläche eine violette, ins kirschrothe übergehende Färbung.

Den *Nachweis von Strychnin in Leichentheilen* behandelte E. Spaeth [2]). Die Ansicht, dass das Strychnin der Fäulniss nur kurze Zeit lang Widerstand zu leisten vermöge, ist durch neuere Untersuchungen, bei denen das Strychnin auch in verfaulten Kadavern mit vollster Sicherheit nachgewiesen werden konnte, wider-

1) The Chem. News 1894, Vol. 70, No. 1808.
2) Südd. Apoth. Ztg. 1895, No. 70.

legt worden. Es gelang sogar, das Alkaloïd nicht nur aus den Mägen vergifteter Hunde, sondern auch aus den Lebern und Nieren in weisser krystallinischer Form zu isoliren. Bei dem *chemischen Nachweise,* der in bekannter Weise nach Stas-Otto vorgenommen wurde, benutzte man zur Extraction des Strychnins aus der alkalischen Lösung Chloroform. Die Reinigung wurde durch Ausschüttelung der Chloroformlösung mit saurem Wasser und dann wieder durch Ausschütteln der wässerigen, alkalisch gemachten Lösung mit Chloroform vorgenommen. Nachdem möglichst wenig gefärbte Rückstände auf solche Weise erhalten worden waren, wurden dieselben mit wenig Schwefelsäure enthaltendem Wasser aufgenommen und mit einer Kaliumdichromatlösung versetzt (1 : 200). Nach kurzer Zeit konnte bereits der charakteristische gelbe, unter dem Mikroskop nadelförmige Krystalle zeigende Niederschlag beobachtet werden. Derselbe wurde auf geeignete Weise von der Flüssigkeit getrennt und ergab die bekannten Strychninreactionen. Zur Herstellung des reinen Alkaloïds aus dem oben erwähnten Strychninchromat wurde letzteres nach Vertheilung in Wasser und Zusatz von Natronlauge mittels Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des getrockneten Aethers erhielt Verfasser das Strychnin in vollkommen reinem Zustande.

Ueber eine *forensische Strychnin-Untersuchung;* von Mankiewicz [1]).

Vey [2]) theilt die *Ptomaïne* in fünf Classen:

1. Solche, die aus saurer Lösung in Aether gehen. Sie geben mit Gerbsäure, sowie Jodkalium ähnliche Reactionen, wie die Alkaloïde; Goldchlorid giebt keinen Niederschlag; Salpetersäure färbt gelb. Ptomaïne dieser Classe können mit Digitalin verwechselt werden, das ebenfalls aus saurer Lösung in Aether übergeht. Zur Erkennung desselben wird der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt, es entsteht eine Rosafärbung, die durch Bromdampf malvenroth wird.

2. Ptomaïne, die aus alkalischer Lösung in Aether gehen. Mit Jodsäure entsteht Zersetzung (wie Morphin!), mit Phosphormolybdänsäure Violettfärbung, die in Blau übergeht, mit Platinchlorid ein Niederschlag.

3. Ptomaïne, die aus alkalischer Lösung nicht durch Aether, aber durch Chloroform entzogen werden. Sie sind leicht zersetzlich, besitzen durchweg einen brennenden bitteren Geschmack und werden durch Jodsäure reducirt. Jod-Jodkalium giebt krystallinische Niederschläge; Schwefelsäure und Fröhde's Reagens erzeugen Rothfärbung.

4. Ptomaïne, die in Aether und Chloroform unlöslich sind, aber aus alkalischer Lösung in Amylalkohol gehen. Mit Jodwasserstoffsäure entstehen nadelförmige Krystalle, Jodsäure wird nicht reducirt, die gewöhnlichen Farbreactionen auf Alkaloïde treten nicht ein.

5. Ptomaïne, die durch Aether, Chloroform, Amylalkohol nicht extrahirt werden, aber in Wasser löslich sind; sie sind fast geschmacklos und geben mit Schwefelsäure, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Jodwasserstoff keine Reaction.

Das *Vorkommen eines colchicinartigen Ptomaïns* in einer Leiche war seiner Zeit von Baumert berichtet, aber später nicht

1) Arch. d. Pharm. 1895, 508. 2) Drugg. Circul. XXXIX. 33.

wieder beobachtet worden. Samelson[1]) bestätigt nunmehr die Mittheilung. Er erhielt nach der Stas'schen Methode aus der ätherischen Ausschüttelung der sauren wässerigen Lösung eine gelbe amorphe Masse, die sich gegen die Alkaloïdreagentien im Allgemeinen und gegen concentr. Salpetersäure im besondern wie Colchicin verhielt. Dass eine Vergiftung mit Colchicin nicht vorlag, ist nicht nur durch die gerichtliche Untersuchung, sondern auch durch die weitere chemische Analyse festgestellt, durch welche Arsen ermittelt worden ist.

Zur *Untersuchung von Spermaflecken*, welche besonders schwierig ist, wenn die Spermaflüssigkeit auf einem porösen, durchlässigen Stoffe eingetrocknet ist, empfiehlt De Nobele[2]) folgendes Verfahren: Die Wäsche wird in kleine Streifen geschnitten, welche man mit der den verdächtigen Flecken entgegengesetzten Seite in eine 1 %ig. Kochsalzlösung oder $^1/_2$ %ig. Alkohol taucht. Nach mehreren Stunden der Maceration drückt man diese Wäschestreifen zwischen einem Objectträger und Deckglas aus. Die beiden Glasplättchen lässt man trocknen und taucht sie in eine 1 %ig. Fuchsinlösung. So kann man die Spermatozoen leichter erkennen.

Nach Schumacher-Kopp ist das *Vorhandensein von Spermaflecken* auf Dielen und Fussboden weit schwieriger zu constatiren, als auf Leinen. Es müssen in ersterem Falle die Flecke sehr behutsam abgekratzt werden, namentlich die Stellen der Fugen zwischen zwei Brettern; denn hier conserviren sich die Flecke am besten. Die abgekratzten Holzfragmente werden einige Stunden in schwach ammoniakalischem Wasser in konischen Gläsern macerirt. Der Niederschlag, der sich dabei bildet, wird durch Decantation vorsichtig von der klaren Flüssigkeit getrennt, mit etwas Pikrinsäure oder Anilinviolet versetzt, tropfenweise auf Objectgläser fallen gelassen und über Schwefelsäure getrocknet, darauf mit gelatinirtem Glycerin fixirt und mikroskopisch untersucht. Es ist in diesem Falle weit schwieriger, ganze Spermatozoïde, Kopf mit Schwanz, zu finden, als auf Leinwand, und doch ist nur das Auffinden ganzer Spermatozoïden ein beweiskräftiger Nachweis. Man muss zu diesem Zweck oft erst an Hundert Präparate untersuchen, ehe diese gefunden sind[3]).

Zum *Nachweis von Blutflecken in gerichtlichen Fällen* lieferte Fr. Gantter[4]) einen Beitrag. Bekanntlich gelingt es nicht immer, aus alten auf rostigem Eisen eingetrockneten Blutflecken Häminkrystalle zu erhalten. In solchen Fällen ist es nicht möglich, mit Sicherheit die Gegenwart oder die Abwesenheit von Blut zu behaupten. Es ist aber unter Umständen von Wichtigkeit,

1) Chem. Ztg. 1895, 1315.
2) Deutsche Med.-Ztg.; durch Pharm. Centralh. 1895, 603.
3) durch Apoth. Ztg. 1895, 915.
4) Zeitschr. für analytische Chemie 1895, 159.

wenigstens den Beweis für die Abwesenheit von Blutflecken führen zu können. Ein gutes Mittel hierfür bietet das Verhalten der Blutsubstanz gegenüber Wasserstoffsuperoxyd. Bringt man zur geringsten Spur Blutsubstanz einen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung, so findet, ausgehend von der Blutsubstanz, augenblicklich eine deutlich sichtbare, allmählich sich steigernde Entwickelung von Sauerstoffgas statt, so dass der Tropfen sehr bald in eine weisse schaumige Masse verwandelt wird, welche ihre schaumige Beschaffenheit lange behält. Diese Reaction wird auf folgende Weise am deutlichsten sichtbar:

Auf ein Objectglas, welches man, um die Reaction schärfer sichtbar zu machen, auf ein schwarzes Papier legt, bringt man einen Tropfen der Blutsubstanzlösung, oder, wenn eine solche, wie bei Flecken auf rosthaltigem Eisen, nicht erhalten werden konnte, einen kleinen Theil des abgeschabten Rostes, bedeckt denselben mit einem Tropfen sehr schwach alkalischen Wasser und lässt einige Minuten stehen, um die Blutsubstanz aufzuweichen. Hierauf setzt man einen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, worauf bei Gegenwart der geringsten Spuren von Blutsubstanz nach kurzer Zeit zahlreiche, verhältnissmässig grosse Gasblasen entstehen. Bei bluthaltigem Rost bemerkt man dabei deutlich, dass die Gasentwickelung nicht von allen Rosttheilchen gleichmässig ausgeht, sondern nur von denen, an welchen Bluttheilchen haften. Die Gasblasen vereinigen sich zu einem mehrere Stunden bleibenden Schaum, der sich nach der Mitte des Tropfens hin zusammenzieht. Eine Verwechselung dieses Schaumes mit Luftblasen ist nicht gut möglich.

Tritt die Reaction nicht ein, so ist dies ein sicherer Beweis dafür, dass die Rostflecken kein Blut enthielten. Umgekehrt kann das Auftreten der Reaction nicht als ein Beweis für die Gegenwart von Blut gelten, da auch andere thierische Flüssigkeiten, z. B. Eiter, dasselbe Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd zeigen. Mit Nutzen lässt sich die Reaction auch zur näheren Prüfung der Häminkrystalle benutzen, wenn man über deren Identität im Zweifel ist.

Ein bereits von Kunkel im Jahre 1888 empfohlenes Verfahren zum *Nachweis des Kohlenoxyds im Blute* ist von Rud Schulz [1]) mit günstigsten Ergebnissen einer Nachprüfung unterzogen worden. Man verfährt wie folgt:

2 cc Blut und 8 cc gewöhnliches Wasser werden in einem Reagensglase durch einmaliges Umkehren mit dem Finger auf der Oeffnung gemischt. Von einer 3 %igen Tanninlösung werden 10 cc abgemessen, diese schnell in die Blutmischung gegossen und das ganze im mit dem Finger verschlossenen Reagensglase durch eine höchstens zwei kräftige, schlagartige Armbewegungen gründlich gemischt. Die schnelle Gerinnselbildung stört leicht die gleichmässige Mischung. Es entsteht eine die ganze Mischung einnehmende Gerinnselbildung von rother Farbe. Diese rothe Farbe giebt im ersten Augenblick jedes Blut, auch CO freies. Nach kurzem senken sich die Gerinnsel, es erscheint oberhalb eine geringe Menge klarer heller Flüssigkeit. Die rothe Farbe des Gerinnsels bleibt bei CO Blut bestehen, während sie bei CO freiem mehr und mehr in eine graubraune übergeht. Bei höherem CO Gehalt (50 % und mehr) ist der Unterschied bereits während der Dauer einer Section vollkommen deutlich.

1) Zeitschrift f. Medicinalbeamte 1895, 530.

Noch bei einem Blut mit 10 % war ein Unterschied gegenüber kohlenoxydfreiem Blut wahrnehmbar. Die Beobachtungszeit muss sich auf mindestens 24 Stunden erstrecken. Hat man ein positives Ergebniss, so hält sich die Rothfärbung minutenlang. Nach Versuchen des Verfassers ist diese Tanninprobe leistungsfähiger als die Spektralprobe, weil sie noch etwas geringeren Kohlenoxydgehalt erkennen lässt (bis 20 %) und weil der Farbenunterschied leicht auch für den Ungeübten erkennbar ist.

---

# Litteratur und Kritik.

## a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aorztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Americ. Chemical Journal.
5. The Americ. Journal of Pharmacy.
6. The Analyst.
7. Annalen der Physik und Chemie.
8. Annalen der Chemie.
9. Annali di chimica e di Farmacologia.
10. Annales de chimie et de physique.
11. Apothekerzeitung mit Beilage: Repertorium der Pharmacie.
12. Apothekerzeitung, süddeutsche.
13. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
14. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
15. Archiv der Pharmacie.
16. Archiv für Hygiene.
17. Archiv for Pharmaci og teknik Chemi med deres Grundvidenskaber (Kjöbenhavn).
18. Archïves de Pharmacie (Paris).
19. Australasian Journal of Pharmacy (Melbourne).
20. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
21. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
22. Berichte der Pharmaceut. Gesellschaft.
23. Berliner Klinische Wochenschrift.
24. Bolettino chimico-farmaceutico, Milano.
25. Boelettiono farmaceutico (Rom).
26. Botanische Zeitung.
27. British and Colonial Druggist. (London).
28. British Medical Journal.
29. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.
30. Bulletin de la société chimique de Paris.
31. Bulletin de la société royale de Pharmacie.
32. Bulletin of Pharmacy.
33. Canadian pharmaceutical Journal (Torento).
34. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
35. Centralblatt f. d. Medicinischen Wissenschaften.
36. Centralhalle, pharmaceutische.
37. Chemical News.
38. Chemiker Zeitung (Köthen).
39. Chemiker und Drogist.
40. Chemisches Centralblatt.
41. Chemische Industrie.
42. Chemist and Druggist.
43. Comptes rendus.
44. Czasopismo towarzystwaapté Karck.
45. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
46. Deutsche botan. Monatsschrift.
47. Deutsche Chemiker Zeitung.
48. Deutsche Medicinal-Zeitung.
49. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
50. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
51. Diarco medica farmaceutico (Madrid).
52. Dingl. Polytechn. Journal.
53. Druggists Bulletin (Detroi).
54. Druggists Circular (New-York).
55. Farmacen.
56. Farmaceutisk Tidskrift (Stockh.)
57. Farmacista Italiano.
58. Flora.
59. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.
60. Fortschritte der Medicin.
61. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
62. Gaceta de Farmacia (Lisabon).
63. Gazetta chimica Italiana.

64. Giornale die Farmacia e di Chimica (Turin).
65. Gysgyászat (Budapest).
66. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
67. Industrieblätter.
68. Journal de Pharmacia (Lissabon).
69. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
70. Journal de Pharmacie d'Anvers.
71. Journal de Pharmacie et de Chimie.
72. Journal de Pharmacologie.
73. Journal für practische Chemie.
74. Maandblad uitgegeven door de vereeniging tegen de Kwak-Zalvery, Amsterdam.
75. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
76. Medicinische Neuigkeiten.
77. Merck's Market Report and Pharmaceutical Journal (New-York).
78. Milchzeitung.
79. Monatshefte für Chemie.
80. Monatshefte für praktische Dermatologie.
81. Monementa pharmaceutico (Rom).
82. Moniteur de la Pharmacie belge.
83. Moniteur scientifique.
84. Moniteur petit de la Pharmacie (Paris).
85. Monthly Magazine of Pharmacy (London)
86. Münchener medicinische Wochenschrift.
87. National Druggist (St. Louis).
88. Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.
89. New Idea (Detroit).
90. Nouveaux remèdes (Paris).
91. Ny Pharmaceul Tidning Kopenhagen.
92. L'Orosi.
93. Pacific Record.
94. Pharmaceutische Wochenschrift.
95. Pharmaceutical Era (Detroit).
96. Pharmaceutical Journal and Transactions.
97. Pharmaceutical Journal of Australasia (Sydney).
98. Pharmaceutische Post.
99. Pharmaceutische Presse.
100. Pharmaceutical Record.
101. Pharmaceutische Rundschau (New-York) (jetzt Pharmaceutical Review).
102. Pharmaceutisch Weekblad.
103. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
104. Polytechnisches Notizblatt.
105. Répertoire de Pharmacie.
106. Revue internationale des falsifications.
107. Revue Medico-therapeutique.
108. Revue thérapeutique médico-chirurg.
109. Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.
110. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
111. Süddeutsche Apothekerzeitung.
112. Therapeutische Monatshefte.
113. L'Union pharmaceutique.
114. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
115. Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medicin.
116. Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel.
117. Western Druggist (Chikago).
118. Wiadomosci farmaceutijczene (Warschau).
119. Wiener medicinische Blätter.
120. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
121. Zeitschrift für angew. Chemie.
122. Zeitschrift f. analytische Chemie.
123. Zeitschrift f. anorg. Chemie.
124. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten.
125. Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene u. Waarenkunde.
126. Zeitschrift für physikalische Chemie.
127. Zeitschrift für physiologische Chemie.
128. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
129. Zeitung, pharmaceutische.

## b. Einzel-Werke.

(Wichtigere im Jahre 1895 erschienene Neuigkeiten auf dem Gebiete der pharmaceutischen Wissenschaften.)

Berendes, Apotheker Dr. J., *der angehende Apotheker.* Lehrbuch der pharmaceut. Hilfswissenschaften zum Gebrauch für den Unterricht der Eleven. 2. verm. u. verb. Auflage. Halle, Tausch & Grosse. 2 Bde. geb. 16 Mk.

Biechele, Apotheker Dr. Max. *Anleitung zur Erkennung und Prüfung aller im Arzneibuch für das Deutsche Reich aufgenommenen Arzneimittel.* 9. Auflage. Berlin, J. Springer. Geb. in Leinwand 4 Mk.

Biechele, Apotheker Dr. Max. *Arzneibuch f. das Deutsche Reich.* 3. Ausgabe im Taschenformat. Nachtrag. Ergänzungen und Veränderungen, welche sich aus dem Nachtrag vom Dec. 1894 ergeben. Halle, C. A. Kaemmerer &. Co. Mk. 0,40.

Bodländer, Dr. G. *Lehrbuch der Chemie f. Studierende u. zum Selbstunterricht.* (2 Bde.) I. Bd. Anorganische Chemie. gr. 8. Stuttgart, F. Enke. Mk. 12.

Bonde, Dr. *Receptschlüssel.* Verdeutschung, Inhalt, Werth und Wirkung der gebräuchl. Arzneimittel. 2. Auflage. 8. Th. Grieben. Mk. 2.

Böttger, Dr., H. *Vorschriften über den Handel mit Giften und die seitens der Einzelstaaten dazu herausg. Einführungsverordnungen.* Berlin, J. Springer. Mk. 0.60.

Dieterich, Eugen. *Neues pharmac. Manual.* 6. Auflage. Nachtrag. Berlin, J. Springer. Geb. Mk. 2.

Dünnenberger, Apotheker, Dr., C. *Commentar zur Pharmac. Helvetica.* Ed. III. Zürich, Orell Füssli. Mk. 12,50.

Görne, Assistent Frdr. v., *die analytische Thätigkeit des Apothekers.* gr. 8. (80 S.) Zittau, Pahl. Mk. 1,50.

Hager, H., B. Fischer und C. Hartwich. *Kommentar zum Arzneibuch f. d. Deutsche Reich.* 3. Ausg. Unter Zugrundelegung des den Nachtrag vom 20. Dcbr. 1894 berücksicht. „Neudrucks“ des Arzneibuches. 2. Auflage. Berlin, J. Springer. Mk. 26.

*Handbuch der anorganischen Chemie.* Hrsg. von Dr. O. Dammer. Ergänz.-Bd. Stuttgart, F. Enke. Mk. 10.

*Handwörterbuch der Pharmacie.* Hrsgb. von A. Brestowsky. 1. u. 2. Bd. compl. Wien, W. Braumüller. (2. Bd. klt. 28.80.)

Hirsch, Apotheker Dr. Bruno. *Verschiedenheiten gleichnamiger officineller Arzneimittel.* gr. 8. Stuttgart, Enke. Mk. 8.

Jacobson, G. *Leitfaden f. d. Revisionen der Drogen-, Gift- und Farbenhandlungen* nach d. Vorsch. vom 1. Febr. 1894. Salzwedel, G. Klingenstein. Mk. 4.

Kohl, Prof. Dr. F. G. *Excursionsflora f. Mitteldeutschland.* 1. Bd. Kryptogamae. 12 J. A. Barth in Leipzig. Mk. 2.

Medicus, Prof. Dr. L. *Kurze Anleitung zur Maassanalyse.* Mit spec. Berücksichtigung der Vorsch. des Arzneibuches. 6. Auflage. Tübingen, H. Laupp. Mk. 2,40.

Medicus, Prof. Dr. L. *Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie.* 3. Lfg. Ebenda. Mk. 5. (Lfg. 1—3 = Mk. 14.)

Meyer, Prof. Dr. A. *Untersuchungen über die Stärkekörner.* Jena 1895. Verlag von G. Fischer. Preis 20 Mk.

Monardes, *Schrift über die Arzneimittel Amerikas*, nach der lat. Uebertragung des Clusius aus dem J. 1579. Uebersetzt und erläutert von Dr. Kurt Stünzner. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. E. Harnack. Halle, M. Niemeyer. Mk. 2.80.

Reber, B. *Gallerie hervorragender Therapeutiker und Pharmakognosten der Gegenwart*. Genf 1895.

Schmidt, Geh. Regierungsrath Prof. Dr. E. *Ausführliches Lehrbuch der pharmac. Chemie*. 2. Bd. Org. Chemie. 3. Auflage. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.

Tiemann-Gärtner's *Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer*. Bearb. von Dr. G. Walter u. Prof. Dr. Gärtner. 4. Auflage. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. Mk. 24.

Tschirch, A. und Oesterle, O. *Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde*. Lfg. 9—11. T. O. Weigel Nachf., Leipzig.

---

## c. Kritik.

### (Zur Besprechung eingesandte Werke.)

*Handwörterbuch der Pharmacie*. Praktisches Handbuch für Apotheker, Aerzte, Medicinalbeamte etc. Unter Mitwirkung zahlr. Fachgelehrte herausgegeben von A. Brestowsky. Wien, Wilh. Braumüller. Mk. 28.80.

Das an dieser Stelle schon wiederholt erwähnte Werk bildet ein zuverlässiges und mit Sorgfalt bearbeitetes Handbuch für Apotheker, welches nur in den seltensten Fällen seinem Zwecke als Nachschlagewerk nicht gerecht werden dürfte.

*Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde* von A. Tschirch und O. Oesterle. Leipzig, T. O. Weigel Nachfolger. Lfg. 9—11. Die seither erschienenen Lieferungen legen ein weiteres beredtes Zeugniss von der Vielseitigkeit des Werkes und dem grossen Nutzen ab, welchen das Werk für den Apotheker hat.

*Der angehende Apotheker*. Ein Lehrbuch der pharm. Hilfswissenschaften für den Unterricht der Eleven von Dr. Berendes in Goslar. 2. Auflage. Halle, Tausch & Grosse. 16 Mark.

Die günstige Aufnahme, welche das Werk gefunden hat, spiegelt sich wohl am besten in der Thatsache wieder, dass das Buch bereits in zweiter Auflage erscheint. Der erste Band des Werkes umfasst die Physik und Chemie, der zweite Band die Botanik, Pharmakognosie und angewandte Pharmacie. Ohne Zweifel dürfte das Buch den Ansprüchen vollauf genügen, die die Ausbildung des Apothekers erheischen.

*Ueber die Aufgaben und Grenzen der wissenschaftlichen Pharmacie*, so lautet der von Dr. H. Thoms in der Aula der Königl. Friedr.-Wilh. Universität gehaltene Habilitationsvortrag.

*670 Pflanzenetiketten. Mit praktischen Rathschlägen zur Anlage eines Herbariums* von J. Niessen. 2. Auflage. Mettmann, Verlag von A. Frickenhaus. Die Etikettenbogen sind mit Klebstoff bestrichen und gelocht, so dass man die Etiketten leicht abtrennen kann; ausser den bedruckten Etiketten sind auch unbedruckte, sowie leicht abtrennbare Streifen zum Aufkleben der Pflanzen vorhanden.

*Apotheken-Kalender für das Deutsche Reich*. Begründet von O. Schlickum. 15. Jahrgang 1897. Herausgegeben von F. Kober, Redacteur

des süddeutschen Apothekerzeitung. Stuttgart, Strecker u. Moser. Der das Bildniss und die Lebensbeschreibung eines verdienstvollen Apothekers, Albert Frickhinger, schmückende Kalender enthält in tadelloser Ausführung zahlreiche für die Praxis des Apothekers wichtige Tabellen, gesetzliche Bestimmungen etc., auch ein Verzeichniss neuester Arzneimittel und das Mitgliederverzeichniss des Deutschen Apotheker-Vereins, sowie ein Verzeichniss der Apotheken in Deutschland, Schweiz und Luxemburg.

*Ein sehr übersichtliches Verzeichniss der neuern Arzneimittel* mit kurzen Bemerkungen über Herkommen, Zusammensetzung und Wirkung haben Gehe u. Co., zusammengestellt und ihrem Handelsbericht, April 1895 beigelegt.

Die *Verschiedenheiten gleichnamiger officineller Arzneimittel* von Dr. B. Hirsch. Stuttgart 1895. Verlag von F. Enke. In diesem Werke soll dem Apotheker in Grenzorten, in grossen Städten, Badeorten u. s. w. ein bequemes Hilfsmittel an die Hand gegeben werden, um sich über die Zusammensetzung eines galenischen Mittels eines anderen Landes schnell zu unterrichten. Es ist der Nutzen eines solchen Buches ohne Zweifel. Wie alle Arbeiten von B. Hirsch zeichnet sich auch dies Buch durch grosse Zuverlässigkeit aus und hat noch speciell den Vorzug, in sehr präciser Fassung die Vorschriften von ca. 22 Pharmakopoen zu berücksichtigen.

*Commentar über den Nachtrag zum Arzneibuch für das Deutsche Reich* (3. Ausgabe) von Dr. B. Hirsch und Dr. A. Schneider. Göttingen 1895. Vandenhoeck u. Ruprecht. 1 Mk. 20 Pf., geb. 1 Mk. 80 Pf. (Preis des vollständigen Commentars mit Nachtrag 13 Mk., geb. 15 Mk. 50 Pf.).

In ähnlicher Weise wie in dem Hauptwerke sind in dem vorliegenden Anhange die im Nachtrag zum Arzneibuche enthaltenden Vorschriften erklärt und besprochen. Somit besitzt dieser Anhang die gleichen Vorzüge, wie der eigentliche Commentar selbst, welcher sich in Apothekerkreisen wegen seiner präcisen klaren Darstellung und sachlichen Kritik zahlreiche Freunde erworben hat.

*Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie* bearbeitet von Dr. E. Schmidt, Geh. Regierungsrath und Professor der Chemie in Marburg. 3. Auflage. 2. Band. Org. Chemie. Braunschweig 1895. Vieweg u. Sohn.

Das Werk des um die Pharmacie in mehr als einer Beziehung hoch verdienten Verfassers liegt zum dritten Male abgeschlossen vor uns. Bei dem Umfange des Buches ist diese Thatsache allein schon der beste Beweis für die Brauchbarkeit desselben und die beste Anerkennung für den Nutzen, den er der Pharmacie gebracht hat. Und so dürfte es denn wohl überflüssig erscheinen, einer Arbeit, welche eine solche Verbreitung und Anerkennung in pharm. Kreisen gefunden hat, empfehlende Worte hinzufügen zu wollen. Dem Wunsche nur möchten wir Ausdruck geben, dass Ernst Schmidt's Chemie noch recht oft vermehrt und verbessert durch die neuen Errungenschaften der Wissenschaft ihren Einzug in die Apotheken halten möge.

*Gallerie hervorragender Therapeutiker und Pharmakognosten der Gegenwart.* Von B. Reber, ehemaliger Apotheker in Genf. 44 Fr.

Dies Werk hat bekanntlich den Zweck, diejenigen Männer in Wort und Bild uns vorzuführen, welche als Forscher entweder in der Praxis oder als Lehrer und Leiter wissenschaftlicher und Lehrinstitute eine hervorragende Stellung einnehmen. So bildet denn diese Gallerie einen stattlichen Band von Biographien, deren jede mit dem Bilde des betreffenden Forschers ausgestattet ist. Berücksichtigung fanden alle Länder, und sind im Ganzen die Biographien und Porträts von 69 Gelehrten uns vorgeführt. Daneben sind noch mehrere Tafeln mit je fünf Porträten beigegeben, und soll ein weiterer Anhang eine bedeutende Serie kleinerer Biographien bringen. Die Biographien beruhen entweder auf eigenen authentischen Angaben oder sind von be-

rufenen Fachmännern zusammengestellt. Sie sind zumeist kurz und bündig verfasst, die Porträts sind in Lichtdruck sehr schön ausgeführt. Ohne Zweifel wird durch ein solches Werk die ideale Seite des Berufs wesentlich gefördert und ist dafür dem Verfasser unser Dank und Anerkennung nicht vorzuenthalten. Hat er doch weder Mühe und Kosten gescheut, um das Werk in der von ihm vorgesehenen Art und Weise zu führen. Und jeder unparteiisch Urtheilende wird gern anerkennen, dass es demselben gelungen ist, die schöne Idee auch würdig auszuführen. Deshalb wünschen wir denn auch der Gallerie eine recht weite Verbreitung in pharmaceutischen Kreisen; jeder Bibliothek wird es zur Zierde gereichen.

# Autoren-Register

über Seite 1—805.

N.



O.



P.

R.



S.

---

# Sach-Register

über Seite 1—805.

---

## Vorbemerkung.

Im Register ist nicht berücksichtigt worden und im Text einzusehen: Das alphabetisch geordnete Verzeichniss der Handelsnamen der in der Pharmacie und in den technischen Gewerben angewendeten chemischen Körper. (S. 576 u. f.).

C.

## G.

H.

## I.

K.

M.

N.

## S.

## T.

## X.



## Y.



## Z.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.



